

Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Núcleo de Pós-graduação em Física

Tese de doutorado

**Estudo de aspectos básicos da física e química
do estado sólido**

Prof. Msc. Heveson Luis Lima de Matos

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão, Setembro - 2016

Heveson Luis Lima de Matos

Estudo de aspectos básicos da física e química do estado sólido

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Física.

Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Núcleo de Pós-graduação em Física

Orientador: Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão
Setembro - 2016

Lima, Heveson

Estudo de aspectos básicos da física e química do estado sólido/ Heveson Luis Lima de Matos; orientador Marcos Antonio Couto dos Santos. - São Cristóvão, 2016
66 p. : il.

Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Número atômico efetivo. 2. Separação entre os centros de carga. 3. Fator de empacotamento. 4. Seção de choque de fotoionização I. Couto dos Santos, Marcos A. (orient.). II. Universidade Federal de Sergipe. III. Núcleo de Pós-graduação em Física. IV. Estudo de aspectos básicos da física e química do estado sólido
CDU 02:141:005.7

À minha querida mãe.

Eu sei que o amor é imensurável, mas hoje eu sei o quanto me ama. Sempre foi a maior incentivadora da minha carreira... Obrigado por tudo, mãe!

Folha de aprovação

Esta monografia foi julgada adequada como **TESE DE DOUTORADO** para obtenção do título de doutor em física, e aprovada em sua forma final pela banca examinadora.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues

Prof. Dr. Milan Lalic

Prof. Dr. Oscar Nassif Mesquita

Prof. Dr. William Paschoal

São Cristóvão, 30 de setembro de 2016

Agradecimentos

Importantes conquistas demandam agradecimentos. Ao fim desta etapa, exponho aqui os meus. Inicialmente agradeço a Deus pela dádiva da vida, inteligência e sabedoria, características estas que me guiou no entendimento de alguns fenômenos da natureza. Agradeço aos meus pais Maria e Joildo, não só pela vida, mas pela paciência e dedicação, por terem me formado como pessoa, por todos os princípios que me ensinaram. Aqui, destaco a força e a humildade de minha querida mãe, que durante todos esse anos, não mediu esforços, vendendo ovos na cidade de Canhoba, para propiciar à minha formação intelectual. Serei eternamente grato a eles, por todas as coisas que aqui não cabem. Agradeço ao meu orientador professor Marcos Couto pelo incentivo, competência, paciência e amizade no decorrer desses anos de trabalho. Agradeço também aos meus irmãos Solange, Silmara, Junior, Heverton e Jefferson por todo o apoio e carinho. À minha namorada Taline, que nos últimos meses tem sido à minha inspiração. Aos colegas de pesquisa Adelmo e Yuri, que durante todos esses anos, desde a graduação, contribuíram para minha formação. Ao colega João pelas discussões na segunda parte deste trabalho. Aos professores do departamento de física Mário Everaldo, Francisco, Gêrson, Nelson, Milan, Edson e Osmar pelo conhecimento sólido adquirido nas disciplinas. Aos colegas de sala Aline, Afrânio, Clédson, Coutinho, Daniela, Maria e Socorro pelas discussões valiosas sobre física, e pelos momentos de diversão na hora do cafezinho. Aos amigos César e Jonathan pela amizade sólida desde a graduação. Ao secretário e a assistente administrativa do Núcleo de Pós-graduação, Álvaro e Camila, pela atenção e disponibilidade sempre com todos. Ao CNPq, a agência de financiamento deste trabalho. Por fim, agradeço a todos a quem pude ensinar algo, pois com eles aprendi muito; afinal de contas, de nada vale ter conhecimento e não disseminá-los.

Resumo

Neste trabalho uma contribuição aos conhecimentos básicos de físico e química do estado sólido é apresentado. Baseado em conceitos fundamentais de físico-química, tais como, distribuição de carga, eletronegatividade e momento de dipolo elétrico dos compostos, uma expressão puramente analítica para obtenção do número atômico efetivo (Z_{eff}) e uma maneira geral de obter o *fator de empacotamento cristalino*, p , de qualquer sistema iônico está sendo apresentada. A interação local cátion-ânion ocorre entre as nuvens eletrônicas dos elétrons mais externos. Sendo assim, estamos postulando uma *separação efetiva* (R_{ij}) entre os centros de carga negativa e positiva de duas maneiras; em uma delas R_{ij} é relacionado com o momento de dipolo elétrico e a diferença de eletronegatividade, e a outra por meio da diferença média entre os raios atômicos e iônicos (cristalinos) dos íons interagentes. Quando comparado aos dados experimentais analisados, previsões de no máximo 20% têm sido obtidos para o Z_{eff} de materiais diatômicos (BeO, LiF, Al₂O₃, MgO, NaF, SiO₂, CaF₂, V₂O₃ e ZnO) e acima de 20% para os cristais poliatômicos (Li₂B₄O₇ e CaSO₄) aplicados em dosimetria. Em fotônica, o comportamento crescente do índice de refração com Z_{eff} , para o sistema vítreo (0.7-x)NaPO₃-0.3WO₃-xBi₂O₃, é confirmado. Combinando modelos de campo cristalino e carga efetiva, temos feito previsões de Z_{eff} para o sistema Eu₂O₃ dentro do intervalo de dados experimentais analisados. Também estamos propondo uma expressão analítica para calcular a seção de choque de fotoionização (SCF) de centros de impurezas ou defeitos isotrópicos, usando a teoria de perturbação dependente do tempo. A função de onda do estado fundamental do elétron capturado no estado da impureza é descrito por um oscilador harmônico isotrópico tridimensional e o elétron excitado na banda de condução contínua é descrito por uma onda plana. A expressão foi obtida considerando todos os termos de multipolos no hamiltoniano, e que o campo de radiação que interage com a matéria é semi-clássico e linearmente polarizado. Esta aproximação é assumida porque os efeitos lineares são dominantes. O modelo é aplicado para prever a SCF dos cristais Al₂O₃:C e Lu₂SiO₅:Ce, e as previsões estão em bom acordo com os dados disponíveis na literatura.

Abstract

In this work a contribution to basic knowledges of physical and chemistry of the solid state is presented. Based on fundamental concepts of physical chemistry, such as charge distribution, electronegativity and electric dipole moment of the compounds, a purely analytical expression for obtaining the effective atomic number (Z_{eff}) and a general way to get the *crystal packing factor*, p , of any ionic system is being presented. The local interaction cation-anion occurs between the electronic clouds of the outermost electrons. So, we are postulating an *effective separation* (R_{ij}) between the negative and positive centre of charge of two ways; in one of them R_{ij} is related to the electric dipole moment and the electronegativity difference, and the other by the average difference between the atomic and ionic (crystalline) radii of the interacting ions. When compared to the experimental data analyzed, predictions of up to 20% have been obtained for the Z_{eff} of diatomic materials (BeO, LiF, Al₂O₃, MgO, NaF, SiO₂, CaF₂, V₂O₃ and ZnO) and above 20% for polyatomic crystals (Li₂B₄O₇ and CaSO₄) applied in dosimetry. In photonics, the increasing behavior of the refractive index with Z_{eff} for the glass system (0.7-x)NaPO₃-0.3WO₃-xBi₂O₃ is confirmed. By combining crystal field and effective charge models, we have done predictions of Z_{eff} for the system Eu₂O₃ within the range of experimental data analyzed. Also we are proposing an analytical expression to calculate the photoionization cross-section (SCF) of isotropic defects or impurities centers, by using the time-dependent perturbation theory. The ground-state wavefunction of the electron captured in the impurity state is described by a three-dimensional isotropic harmonic oscillator and the excited electron in the continuum conduction band is described by a plane wave. The expression has been obtained considering all multipoles terms in the Hamiltonian, and that the radiation field which interacts with matter is semi-classical and linearly polarized. This approximation is assumed because the linear effects are dominant. The model is applied to predict the SCF of the Al₂O₃:C and Lu₂SiO₅: Ce crystals, and the predictions are in good agreement with the available data in the literature.

Sumário

Sumário	i
Lista de ilustrações	iii
Lista de tabelas	iv
Lista de abreviaturas e siglas	v
Lista de símbolos	vi
I Introdução	1
1 Introdução	2
1.1 Considerações Iniciais	2
1.2 Estado da Arte	4
1.3 Objetivos	9
1.4 Estrutura	9
II Fundamentação Teórica	12
2 Fundamentação Teórica	13
2.1 Eletronegatividade	13
2.2 Potencial de Coulomb	14
2.3 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes	14
2.4 Modelo de Batista-Longo	15
2.5 Teoria de perturbação dependente do tempo	16
2.6 Interação da radiação clássica com a matéria	17
III Desenvolvimento	21
3 Número atômico efetivo de compostos poliatômicos	22

3.1	Formulação para sistemas iônicos	22
3.2	Fator de empacotamento para sistemas poliatômicos	24
3.3	Dipolo elétrico: relação entre eletronegatividade e R_{ij}	25
3.4	Aplicações	27
4	Seção de choque de fotoionização	33
4.1	Formulação para centros de impurezas isotrópicas em isolantes	33
4.2	Aplicação aos mecanismos de Luminescência Ópticamente Estimulada	36
IV	Conclusões e Perspectivas	43
5	Considerações Finais	44
6	Perspectivas	45
	Referências bibliográficas	46
V	Artigos Publicados	52

Lista de ilustrações

Figura 1 – Distribuição radial da carga do íon Eu^{3+}	16
Figura 2 – Região de interação entre as nuvens eletrônicas. \bar{R}_{ij} é a distância cátion-ânion e R_{ij} é a separação entre os centros de carga.	24
Figura 3 – Tendência do índice refração linear, medido em 532 nm para diferentes concentrações de Bi_2O_3 (0 a 20% mol), com número atômico efetivo.	29
Figura 4 – Distância Eu-PV como uma função do fator de carga em cristais óxidos e fluoretos.	31
Figura 5 – Sistema de coordenadas polares com \hat{e} e \hat{n} ao longo dos eixos Ox e Oz	35
Figura 6 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.22m_0$	37
Figura 7 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.32m_0$	38
Figura 8 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.42m_0$	38
Figura 9 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação diferente: 1.35 (preto), 1.50 (vermelho) e 1.75 (verde) eV.	40

Lista de tabelas

Tabela 1 – Fatores de empacotamento usando os raios iônico (p_I) e cristalino (p_C). R_{ij} é dado em Å. As referências são das estruturas [48].	28
Tabela 2 – Z_{eff} teórico obtido com os raios cristalino (C) e iônico (I), e dados experimentais.	32

Lista de abreviaturas e siglas

NC	Número de Coordenação
D	Unidade de Debye
MENN	Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes
BLIM	Modelo de Batista-Longo
REC	Modelo de Carga Efetiva Radial
SCF	Seção de Choque de Fotoionização
TL	Termoluminescência
LOE	Luminescência Oticamente Estimulada
CTE	Condutividade Termicamente Estimulada

Lista de símbolos

Z_{eff}	Número Atômico Efetivo
p	Fator de Empacotamento Cristalino
U	Potencial de Interação
μ	Momento de dipolo elétrico
$\Delta\chi$	Diferença de eletronegatividade
c	Velocidade da luz
m^*	Massa efetiva do elétron
ω	Frequência angular da radiação eletromagnética
\hbar	Constante reduzida de Planck
g	Fator de carga
f_i	Conteúdo fracional de elétrons
σ	Seção de choque de fotoionização
\mathbf{p}	Vetor momento linear do elétron
\mathbf{k}	Vetor de onda plana
E_i	Energia de ativação
ψ_0	Função de onda do estado inicial
$ n\rangle$	Função de onda do estado final
ω_0	Frequência angular de fônon
α	Constante de estrutura fina
Ω	Ângulo sólido
$\rho(E_n)$	Densidade de estados finais

R_{ij}	Separação efetiva entre os centros de carga positiva e negativa
----------	-----------------------------------------------------------------

"Sonhar o sonho impossível, sofrer a angústia implacável, pisar onde os bravos não ousam, reparar o mal irreparável, amar um amor casto à distância, enfrentar o inimigo invencível, tentar quando as forças se esvaem, alcançar a estrela inatingível: essa é a minha busca."(Dom Quixote)

Parte I

Introdução

1 Introdução

1.1 Considerações Iniciais

No âmbito da física do estado sólido, o problema de materiais (isolantes e semicondutores) interagindo com a radiação eletromagnética tem atraído muito atenção no mundo científico. Este problema, de tal forma, é de fundamental importância no entendimento de várias propriedades óticas em materiais isolantes e semicondutores. Neste ponto, procedimentos teóricos se torna uma ferramenta importante para dar suporte a estudos experimentais, claramente, com intuito de economizar tempo e dinheiro. Isto têm ganhado destaque devido a sua grande importância em diversos campos de aplicação, que vão desde a fotônica até áreas médicas [1–3].

Modelos que discutem o comportamento de materiais do estado sólido na presença da radiação devem lidar com interações tais como o acoplamento spin-órbita e potenciais de campo cristalino, cada um com sua própria dependência particular do número atômico [4–6]. Para isto, alguns conceitos tais como distribuição de carga, polarizabilidade atômica/molecular (α), eletronegatividade (χ) dos constituintes da amostra e o número atômico efetivo (Z_{eff}) e o fator de empacotamento cristalino (p) do material têm de ser levados em consideração. Estas duas últimas quantidades, com algumas exceções, têm sido descritas apenas para sistemas monoatômicos, em livros textos e até mesmo em muitos artigos recentes [4, 7–9]. Todos estes conceitos estão de alguma maneira conectados uns aos outros. Por exemplo, a interação spin-órbita pode ser escrita em termos de Z_{eff} [4], α pode ser escrita em termos da diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) das espécies interagentes [10, 11] ou conectados ao momento de dipolo elétrico [12], e a distribuição de carga pode ser relacionada com o momento de dipolo elétrico (μ) [13].

Materiais hospedeiros usados em fotônica (laser, sensores óticos, fosforescência de longa duração) e em aplicações médicas (termoluminescência e luminescência opticamente estimulada em dosimetria) são principalmente cristais e vidros iônicos, porque os materiais adequados devem ter uma banda proibida suficientemente grande para abrigar estados e armadilhas metaestáveis [2, 14]. Defeitos e impurezas são responsáveis pela existência desses estados metaestáveis na banda proibida. O entendimento à respeito do comportamento de cargas armadilhadas para produzir fenômenos, tais como, transições termicamente e opticamente estimulada é ainda uma área aberta, e é uma informação extremamente importante para permitir a produção de novos dispositivos óticos. Inten-

sidade e energia não ionizante da radiação incidente são características importantes para fotônica. O ponto chave é o índice de refração, n , que pode ser diretamente relacionado com o Z_{eff} [7, 15].

Para aplicações em dosimetria, a radiação ionizante interage com a matéria, e quatro diferentes processos quânticos, dependendo do intervalo de energia e Z_{eff} , podem acontecer: o efeito fotoelétrico, os espalhamentos Thompson e Compton, e a produção de pares [4, 16, 17]. Na região de energia de efeito Compton (200-1000 keV) todos os materiais exibem comportamento similar, claramente porque este efeito é o espalhamento de raios-X por meio dos elétrons, e o espalhamento não depende do material, mas apenas do ângulo de espalhamento. Entretanto, na região de energia de 10 eV a 200 keV, aproximadamente, o efeito fotoelétrico é dominante, cada material responde diferentemente, segundo o seu Z_{eff} [17]. Desta maneira, esta é a faixa experimental de energia mais adequada para quantificar Z_{eff} .

No entanto, a maioria dos trabalhos na literatura têm sugerido que o número atômico efetivo varie com a energia da radiação incidente. Eles têm publicado dados experimentais, bem como cálculos fenomenológicos e numéricos de Z_{eff} , para diferentes faixas de energia. Na faixa de energia, de predominância, do efeito Compton, Z_{eff} permanece praticamente constante, entretanto, é assumido ter valores diferentes nesta região de predominância.

Por outro lado, quando tais materiais são submetidos a radiação de alta energia (raios-X, raios- γ , partículas- β), há a possibilidade da migração eletrônica da banda de valência, deixando um buraco próximo a esta, para níveis de energia metaestável na banda proibida. Estes níveis metaestáveis podem ter energia de ativação diferente (E_i), que podem ser classificadas como níveis de energia raso, intermediário e profundo [17, 18]. Sob a ação da perturbação eletromagnética, há a probabilidade de um elétron capturado ser promovido para a banda de condução e, subsequentemente, recombinar-se com um buraco, emitindo um sinal luminescente.

Uma das grandezas física mais importantes para entender essas transições eletrônicas entre tais níveis metaestáveis, sob o efeito de uma perturbação eletromagnética, é a seção de choque de fotoionização (SCF). Vários trabalhos, desde a década de 60 até a década atual, têm dado contribuições importantes para a compreensão desse mecanismo [19–22]. Entretanto, o principal problema enfrentado para calcular a SCF é a perda de informação da função de onda, que descreve o estado metaestável da impureza. Por outro lado, a competição entre transições radiativas e não radiativas não é levada em consideração. Porém, medidas de luminescência opticamente estimulada tem mostrado que a intensidade do sinal luminescente diminui com o aumento da frequência de fônon

[23, 24].

Neste trabalho vamos tentar contornar alguns aspectos intrigantes deste tema, para dar uma contribuição simples mas fundamental ao estudo analítico de Z_{eff} e p de materiais poliatômicos, com caráter predominantemente iônico, bem como para o cálculo da SCF de sistemas isolantes. Na primeira parte (cap. 3), é proposta uma equação puramente analítica para calcular Z_{eff} de materiais poliatômicos, essencialmente iônico. Para isso, estamos usando um potencial efetivo tipo Coulomb (U_{eff}) para descrever a interação cátion-ânion. Como U_{eff} se destaca como uma interação efetiva, ele está sendo relacionado a um Z_{eff} , que é agora um número atômico médio para compostos poliatômicos. Está sendo introduzido um fator de empacotamento cristalino, p , uma maneira de calcular o fator de empacotamento de compostos iônicos poliatômicos através dos raios cristalino (iônico) dos constituintes. Isto é importante porque apenas a radiação incidente na matéria deve ser considerada. Outro problema a ser enfrentado é que o potencial de U deve conter uma distância efetiva para a interação cátion-ânion. A interação ocorre entre as nuvens eletrônicas. Assim, estamos postulando uma *separação efetiva* (R_{ij}) entre os centros de carga positivo e negativo. Esta *separação efetiva* é definida de duas maneiras diferentes; em uma delas R_{ij} é relacionado com o momento de dipolo elétrico e a diferença de eletronegatividade, e a outra por meio da diferença média entre os raios atômicos e iônicos das espécies interagentes. Na segunda parte (cap. 4), uma expressão analítica para SCF é obtida, considerando todos os termos de multipolos no hamiltoniano. Neste caso, o elétron no nível da armadilha é descrito por meio de um oscilador harmônico isotrópico tridimensional e o elétron na banda de condução é descrito por meio de uma onda plana. Neste trabalho, o modelo é aplicado para prever a SCF dos cristais $Al_2O_3:C$ e $Lu_2SiO_5:Ce$.

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Número atômico efetivo

Na literatura o número atômico efetivo (Z_{eff}) de compostos poliatômicos tem sido atualmente obtida por meio de expressões fenomenológicas e códigos numéricos [16, 25]. As equações fenomenológicas seguem uma lei de potência, que são ajustadas, com base em dados experimentais, para diferentes intervalos de energia, conforme o tipo de interação da radiação eletromagnética com o material (neste caso o alvo). Os códigos numéricos são escritos, na sua maioria, em linguagem

de programação Fortran, e a partir deste código, o Z_{eff} é calculado por meio da razão entre a seção de choque atômica efetiva e a seção de choque eletrônica efetiva do material. Ambos os procedimentos, na maioria, são usados para calcular o Z_{eff} de materiais, tais como, tecido biológico, dosímetros, ligas, polímeros e compostos poliatômicos para diferentes tipos de interação.

A primeira expressão para descrever o número atômico efetivo de materiais poliatômicos foi proposta, inicialmente, por Mayneord em 1937, fenomenologicamente, a partir de dados experimentais para uma série de materiais poliatômicos com Z_{eff} pequeno. Esta equação segue uma lei de potência, e pode ser encontrada em livros textos contemporâneos, tal como [1]

$$Z_{eff} = {}^m \sqrt{f_i Z_i^m} \quad (1.1)$$

sendo que m é um expoente definido, empiricamente, como 2.94, e f_i é o conteúdo fracionário de elétrons pertencentes ao i -ésimo elemento de número atômico Z_i do composto, respectivamente. Por definição, f_i é dado por

$$f_i = \frac{a_i Z_i / A_i}{\sum_j a_j Z_j / A_j} \quad (1.2)$$

a_i e A_i são o peso atômico e a massa atômica do i -ésimo elemento. Estas grandezas são obtidas facilmente por meio da tabela periódica e das concentrações de cada elemento químico.

Hine [26], em 1952, estendeu a ideia de número atômico efetivo de um composto heterogêneo para diferentes tipos de interação da radiação eletromagnética com o material, como por exemplo, os processos quânticos de efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares. Ele sugeriu que há diferentes Z_{eff} para cada processo de absorção em um composto poliatômico, a depender da energia da radiação eletromagnética incidente no material. A equação de Hine é expressa por

$$Z_{eff}^{n-1} = \varepsilon p_i Z_i^{n-1} \quad (1.3)$$

ε é um fator de ajuste, p_i é a parte fracionária por peso do i -ésimo elemento Z_i do composto, sendo que p_i é muito similar a f_i . Já o expoente n assume valores entre 4 e 5 para o efeito fotoelétrico, 1 para o efeito Compton e 2 para produção de pares, respectivamente. Este é um ponto contraditório por se tratar de materiais do estado sólido, mas deixaremos para discutir, mais detalhadamente, nas considerações finais.

Posteriormente ao trabalho de Hine, Murty em 1965, em uma comunicação, examinou a validade das diferentes expressões (1.3) e sugeriu uma nova equação para descrever o número atômico efetivo de compostos poliatômico [27]. A expressão de Murty foi testada para sete materiais heterogêneos, tais como ligas e compostos. Os resultados obtidos são, em sua maioria, similares aos encontrados por Hine. Entretanto, esta equação representa bem o Z_{eff} na região de predominância do efeito Compton, em comparação com a sugestão de Hine. A expressão é

$$Z_{eff} = \varepsilon(p_i Z_i / A_i) / (\varepsilon p_i / A_i) \quad (1.4)$$

p_i é a fração por peso e A_i o peso atômico do i -ésimo elemento.

Destas equações apresentadas, até o momento, a equação de Mayneord é a mais utilizada na descrição do Z_{eff} de materiais poliatômicos, em diversas áreas afins. Recentemente, Bos em 2001 [16], em um trabalho de revisão sobre os fenômenos físicos da termoluminescência para aplicação em dosimetria, tem discutido o comportamento de Z_{eff} com o expoente m , da equação 1.1. A partir de dados experimentais, da resposta da energia dos fótons, para alguns materiais com aplicação em dosimetria termoluminescente, ele tem obtido $m = 3.5$ como o valor mais razoável para descrever o número atômico efetivo, na região de predominância do efeito fotoelétrico. Os materiais analisados (LiF, BeO, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MgO entre outros) têm sido bastante estudados para aplicação em dosimetria pessoal, por terem um Z_{eff} semelhante ao do tecido humano, e sendo assim podem ser utilizados como dosímetros para estimar a dose absorvida, a depender de outras características complementares.

Trabalhos publicados recentemente, tanto no âmbito experimental quanto em cálculos numéricos, têm feito uso da equação 1.1 para efeito de comparação dos resultados [25, 28]. Também em livros textos, dos últimos anos, como o de Yukihiro e McKeever [17], que faz uma descrição sobre os aspectos físicos fundamentais da luminescência opticamente estimulada, têm feito uma abordagem similar a de Bos [16] para a descrição do número atômico efetivo, na região de predominância do efeito fotoelétrico.

Pelo lado dos códigos numéricos, Taylor et al. [25] propuseram um método computacional para calcular o número atômico efetivo de materiais poliatômicos, considerando o comportamento da dependência da energia, dentro do contexto da física médica. A metodologia faz uso da correlação entre a seção de choque atômica e Z_{eff} . Neste caso, a seção de choque é relacionada com o

coeficiente de atenuação de massa e com a fração de peso dos elementos constituintes do material. Sendo assim, o número atômico efetivo é definido, como segue

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_a}{\sigma_e} \quad (1.5)$$

sendo que, σ_a e σ_e são as seções de choque atômica e eletrônica, respectivamente.

A expressão 1.5 também pode ser reescrita em termos do coeficiente de atenuação de massa e da fração de peso dos elementos constituintes do material, tal como

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i (\frac{\mu}{\rho})_i}{\sum_i f_i A_i Z_i (\frac{\mu}{\rho})_i} \quad (1.6)$$

Até o presente momento, esses dois procedimentos (fenomenológico e numérico) são os mais utilizados na literatura, para obtenção do Z_{eff} de materiais poliatômicos.

Alguns pontos merecem comentários:

- i) Ambos os procedimentos não levam em consideração a interação entre os íons, mesmo lidando com materiais do estado sólido;
- ii) Não há na literatura procedimentos analíticos para obtenção do Z_{eff} ;
- iii) Apesar do efeito fotoelétrico ser a única interação a sentir a inércia dos elétrons, no material poliatômico, a literatura tem assumido Z_{eff} diferente para o mesmo material, em faixas de energia diferente (fotoelétrico, Compton e produção de pares);
- iv) Na região de predominância de efeito Compton, o espalhamento não depende do material, mas apenas do ângulo de espalhamento;
- v) Na região de predominância de produção de pares, a radiação interage com o núcleo do material; e
- vi) Conhecer o Z_{eff} precisamente é importante em diversas aplicações, como por exemplo, no desenvolvimento de novos dosímetros.

1.2.2 Seção de choque de fotoionização

Entender o comportamento da interação da radiação eletromagnética com a matéria é de fundamental importância na descrição de propriedades de materiais isolantes e semicondutores. Desde a década de 60 até os dias atuais, vários modelos têm sido propostos com o intuito de prever a seção

de choque de elétrons ligados em isolantes e semicondutores [19–22, 29–32]. A seção de choque é uma grandeza importante para caracterizar as impurezas.

Um dos primeiros trabalhos teóricos propostos para descrever este comportamento foi desenvolvido por Lucovsky [19]. O modelo faz uso de um potencial função- δ para obter a função de onda da impureza doadora, e uma função de onda plana para descrever o elétron na banda de condução. Este procedimento é realizado na aproximação de dipolo elétrico, de tal modo a obter a seção de choque de fotoionização. No entanto, este modelo descreve bem, com certa precisão, apenas níveis metaestáveis profundos, uma vez que é levado em consideração apenas os efeitos de Coulomb de curto alcance.

Posteriormente, outros modelos foram desenvolvidos com o intuito de melhorar as previsões do modelo Lukovsky. Tais modelos são muito similares, uma vez que todos eles fazem uso de um potencial função- δ modificado para obter a função de onda dos níveis metaestáveis [29,30]. Outros modelos também tem caracterizado as impurezas na banda proibida por meio de outros efeitos perturbativos [21,31].

Mais recentemente, Sali et al. [32] propuseram um modelo para calcular a SCF de materiais semicondutores. Este é um modelo hidrogenoide anisotrópico associado com o acoplamento elétron-fônon, e uma comparação entre os efeitos de isotropia e anisotropia da massa efetiva é levado em consideração.

Alguns pontos merecem comentários:

- i) Todos esses modelos são obtidos na aproximação de dipolo elétrico;
- ii) A competição entre transições radiativas e não radiativas não é levada em consideração;
- iii) Medidas de LOE e TL tem mostrado que a intensidade do sinal LOE (TL) diminui com o aumento da frequência de fônon [23,24];
- iv) Todas as funções de ondas utilizadas para descrever a impureza doadora, no nível metaestável, nem sempre descreve bem impurezas de características diferentes (rasa, intermediária e profunda);
- v) Ainda há uma busca por funções de ondas, que consigam descrever o nível da impureza, sem perda de informação; e
- vi) Outras grandezas físicas, envolvidas na técnica de luminescência opticamente estimulada dependem da SCF.

1.3 Objetivos

- Propor uma maneira puramente analítica de prever o número atômico efetivo de materiais poliatômicos, essencialmente iônico, a partir de conceitos fundamentais de físico e química;
- Obter uma maneira geral de calcular o fator de empacotamento cristalino de qualquer material poliatômico a partir de informações estruturais;
- Definir e obter a *separação efetiva* entre os centros de carga positivo e negativo;
- Analisar o comportamento do índice de refração linear e não-linear com relação a concentração de óxido de bismuto numa matriz vítrea;
- Aplicar a equação de Z_{eff} para materiais utilizados em dosimetria;
- Comparar o uso dos raios iônicos e cristalinos na expressão de Z_{eff} ;
- Propor uma maneira analítica de calcular a SCF, considerando todos os termos de múltiplos no hamiltoniano;
- Descrever a função de onda da impureza doadora, por meio do oscilador harmônico isotrópico tridimensional;
- Aplicar este modelo para prevê a SCF dos cristais $Al_2O_3:C$ e $Lu_2SiO_5:Ce$.

1.4 Estrutura

O trabalho está dividido em 6 partes. Na introdução (cap. 1) iremos relatar a importância da realização de estudos teóricos para entender diversas propriedades físicas, bem como alguns aspectos relevantes, que ainda não são completamente entendidos na literatura. Na fundamentação teórica (cap. 2), serão apresentados em detalhes algumas teorias, bem consolidadas, que foram tomadas como base para o desenvolvimento deste trabalho. O desenvolvimento será dividido em duas partes: cap. 3 e 4. Na primeira parte, vamos dar uma contribuição analítica para prever o Z_{eff} de qualquer material poliatômico, essencialmente iônico, bem como uma maneira de calcular o fator de empacotamento cristalino. Para isso, vamos postular uma *separação efetiva* entre os centros de carga positivo e negativo. Também vamos definir essa grandeza em termos do momento de dipolo elétrico e da diferença de eletronegatividade. Nas aplicações, faremos uso das equações descritas para calcular o Z_{eff} de materiais utilizados em dosimetria, bem como descrever o comportamento do índice de refração linear e não-linear com relação a concentração de óxido de bismuto. Tam-

bém calcularemos o fator de empacotamento cristalino de todos esses materiais. Na segunda parte, vamos obter uma expressão para prever a SCF, de centros de impurezas isotrópicas, em isolantes. Em seguida, o modelo será aplicado para dois cristais. Nas conclusões, vamos expor os objetivos alcançados ao final do trabalho, e mencionar algumas problemáticas em aberto, que serão deixadas como perspectivas. Por fim, será apresentado as referências e os artigos publicados.

"Se seus sonhos estiverem nas nuvens, não se preocupe, pois eles estão no lugar certo; agora construa os alicerces"(William Shakespeare)

Parte II

Fundamentação Teórica

2 Fundamentação Teórica

2.1 Eletronegatividade

A natureza da ligação química entre dois átomos vem sendo estudada desde o início do século XX. Pauling e Mulliken, precursores neste tema, deram as maiores contribuições à respeito da origem, bem como os fundamentos físicos e químicos relacionados. O entendimento de como ocorre a ligação química entre dois íons, num sistema qualquer, é de importância prática, na descrição de diversos fenômenos que ocorrem na natureza.

Uma grandeza importante na quantificação do caráter da ligação química, entre dois átomos numa molécula, é a eletronegatividade. Pauling foi o primeiro a definir este conceito como "a potência de um átomo, numa molécula, atrair elétrons para si"[33]. Pauling formulou a escala de eletronegatividade baseado numa relação empírica, envolvendo a energia de ligação simples dos átomos ligados. A partir desta relação, foi estimado a eletronegatividade dos vários elementos da tabela periódica.

Outras escalas de eletronegatividade, baseada em diversas propriedades físico-químicas, tais como potencial de ionização e afinidade eletrônica, força de atração entre os núcleos, e momento de dipolo, têm sido desenvolvida [33–36]. Em adição, há métodos de equalização de eletronegatividade. Tais métodos estabelecem que as moléculas têm equalizada a eletronegatividade das espécies ligadas. Isto é usado em teoria do funcional da densidade (DFT), e χ é definido como o negativo do potencial químico [37, 38].

Uma maneira conveniente de quantificar o caráter da ligação química (iônica ou covalente) simples é dado pela diferença de eletronegatividade, entre as duas espécies químicas interagentes. Pauling formulou uma expressão empírica para quantificar o caráter parcial iônico da ligação simples entre dois átomos quaisquer, com a diferença de eletronegatividade.

Para sistemas diatômicos heteronucleares há uma relação muito aproximada entre dipolo elétrico permanente (em unidades de Debye) e diferença de eletronegatividade ($\mu(D) = \Delta\chi$). Entretanto, essa relação nem sempre apresenta resultados satisfatórios, com a exceção de alguns materiais, tais como, halogenetos de hidrogênio e halogenetos alcalinos [10].

2.2 Potencial de Coulomb

A interação de cargas que são, essencialmente, eletrostática entre dois íons quaisquer, numa molécula, podem ser descritas pelo potencial eletrostático de Coulomb. Para isto, considere dois íons, de carga efetiva nuclear Z_1 e Z_2 , separados por uma distância r , que interagem entre si por meio de uma força coulombiana. Sendo assim, o potencial de interação é dado pela seguinte expressão [39],

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \quad (2.1)$$

A Eq. 2.1, proposta por Coulomb, descreve a interação(repulsão) entre duas partículas carregadas. A interação de Coulomb, de simetria esférica, é um potencial de longo alcance, que varia com o inverso da distância entre os dois íons.

Este tipo de potencial é utilizado para explorar a natureza da ligação química e, consequentemente, muitas das propriedades físicas de um sólido cristalino. Em sistemas essencialmente iônico, a interação de Coulomb é predominante entre íons carregados, e com magnitude muito maior do que as interações de curto alcance, como as de London e Van der Waals, que são devido as interações entre multipolos.

2.3 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes

O MENN, do inglês *Method of Equivalent Nearest Neighbors*, foi proposto por Couto dos Santos em 2008 [40], e tem sido recentemente aperfeiçoado [41]. O MENN é baseado no SOM [42], do inglês *Simple Overlap Model*, um modelo que tem conseguido apresentar resultados satisfatórios para os parâmetros de campo cristalino com posto $k = 2$, bem como, reproduzir o desdobramento experimental do nível de energia com $J = 1$. Entretanto, a magnitude da carga de interação entre o íon Ln^{3+} e sua vizinhança é algo ainda discutido na literatura. Diante de tais aspectos, o MENN é baseado nas seguintes premissas.

i) Os primeiros vizinhos (PV) devem ser identificados. As condições de simetria juntamente com o ambiente químico dos PV devem ser levados em consideração relembrando os conceitos de equivalência a partir da teoria de grupos a ponto de refinar a identificação;

ii) O desdobramento ΔE experimental deve ser previsto por um conjunto de cargas g_j ainda fenomenológico;

iii) A soma $\sum_j g_j$ deve ser igual à valência do IC.

A primeira condição do MENN é essencial para reduzir o número de graus de liberdade. É importante ressaltar que as condições ii) e iii) dão origem a duas equações, que considera a simetria e a neutralidade eletrostática do sítio luminescente como os aspectos mais importantes para realizar as previsões. Entretanto, o número de PV equivalentes não deve exceder o número de equações existentes, ou seja, dois. Esta é uma das razões do MENN apenas ser bem sucedido para sistemas de alta simetria, no qual dois graus de liberdade são suficientes para fazer a descrição do sistema. A partir das condições apresentadas pelo MENN, é possível descrever satisfatoriamente os parâmetros de campo de cristalino de posto $k = 2$, desdobramento de energia, sinal do B_0^2 , simetria local do sítio luminescente e posição dos subníveis de energia do multiplete 7F_1 para sistemas de alta simetria, como mostrado em [41].

2.4 Modelo de Batista-Longo

Batista-Longo Improved Model (BLIM) é um modelo que descreve a carga do íon európio, e tem como principal objetivo melhorar o modelo de cargas pontuais, por meio da inclusão dos efeitos de blindagem [43]. O BLIM é baseado no seguinte pressuposto: a blindagem imperfeita da carga nuclear é devida à extensão radial dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ dos íons Ln. Assim, dependendo da distância interatômica Ln³⁺-PV, diferentes PV experimentarão diferentes cargas efetiva nuclear. A carga do íon Eu³⁺, g_{Eu} , têm a seguinte dependência radial:

$$g_{Eu} = 3 + 14e^{-Ar^2} \quad (2.2)$$

sendo que r é dado em unidades de raio de Bohr, $A = 0.5/a_0^2$. O BLIM foi desenvolvido para compostos com NC 8 e para compostos de coordenação β -dicetona. Os resultados obtidos, por meio dessa função gaussiana, reproduz satisfatoriamente a g_{Eu} . A Fig.(1), retirada da ref. [43], mostra o comportamento da carga do íon Eu³⁺ como uma função da distância radial.

Note que, a depender da separação radial entre o Ln³⁺-PV, a carga do íon Eu³⁺ pode variar seguindo o comportamento de uma função Gaussiana, ou seja, pode ser maior que a valência do

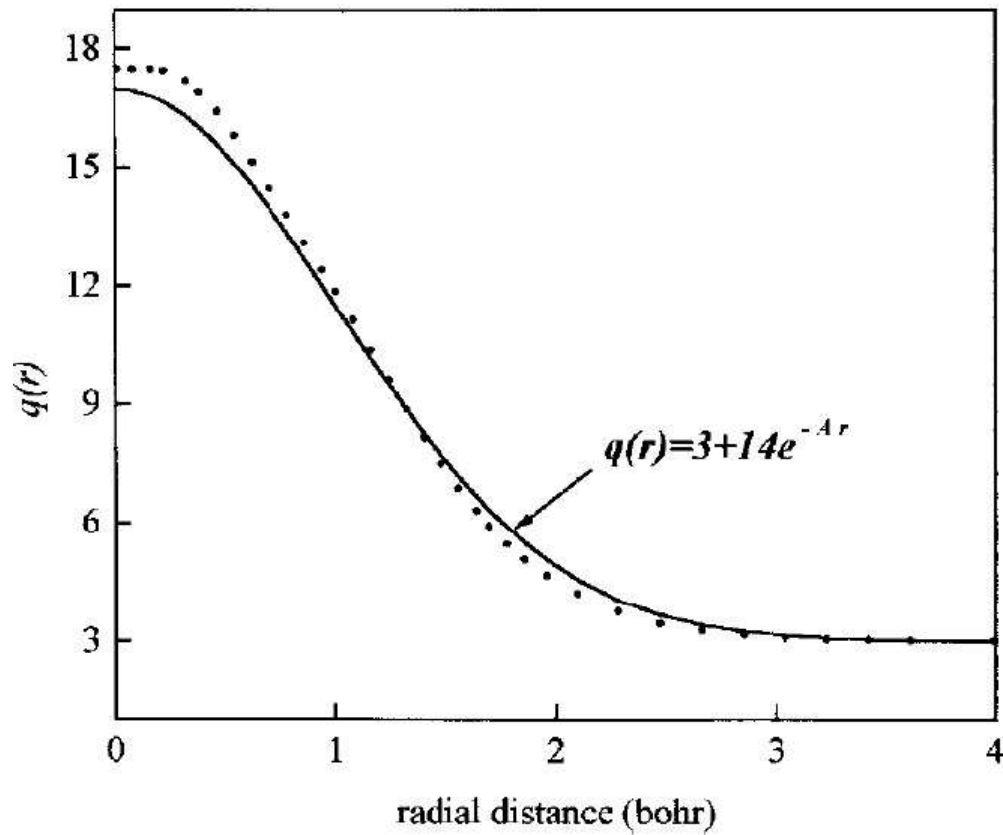


Figura 1 – Distribuição radial da carga do íon Eu^{3+} .

íon, que neste caso é $3+$.

2.5 Teoria de perturbação dependente do tempo

A teoria de perturbação é um formalismo aproximativo, que é utilizada apenas quando o termo perturbativo é muito pequeno. Esta teoria é aplicada em dois contextos de problemas: o primeiro descreve o problema dos autovalores do hamiltoniano, e conseqüentemente, os estados estacionários, que é designado pela teoria de perturbação independente do tempo e o segundo envolve o tratamento das equações de movimento, que é designado por meio da teoria de perturbação dependente do tempo. Dessa forma, quando o hamiltoniano total (\hat{H}) do sistema quântico depende explicitamente do tempo, podemos separá-lo em duas partes: uma referente a parte estacionária e a outra devido a parte temporal. Logo, podemos escrever o \hat{H} do sistema quântico como segue [44],

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.3)$$

sendo que, \hat{H}_0 é o hamiltoniano independente do tempo e \hat{V} é um termo muito pequeno, devido a contribuição temporal, que é chamado de operador de perturbação dependente do tempo. Sendo assim, a equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por [45],

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{V}] \psi \quad (2.4)$$

Dessa forma, a função de onda(ψ) que satisfaz a equação de Schrödinger, pode ser escrita na representação da interação como uma combinação linear das autofunções estacionárias, como segue

$$\psi = \sum_n a_n(t) \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.5)$$

sendo que, φ_n e E_n são as autofunções e autovalores do hamiltoniano estacionário, respectivamente.

O operador \hat{V} pode ser utilizado para descrever a interação de um dado sistema com outros corpos. Neste caso, a interação dependente do tempo se torna uma ferramenta interessante na descrição de várias propriedades físicas, tais como, a probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica entre dois estados quânticos, bem como a obtenção do tempo de vida desse estado, entre outros.

Se o operador de perturbação temporal é independente do tempo, a probabilidade de transição por unidade de tempo pode ser expressa, aproximadamente, em primeira ordem, por meio da regra de Ouro de Fermi da seguinte forma [44],

$$\omega_{in} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i) \quad (2.6)$$

sendo que, $|i\rangle$ e $|n\rangle$ são os estados inicial e final, com autovalores E_i e E_n , respectivamente.

2.6 Interação da radiação clássica com a matéria

O acoplamento do campo de radiação clássico com sistemas atômicos pode ser tratado por meio do formalismo da teoria de perturbação dependente do tempo. Neste caso, o campo elétrico e magnético é obtido via formalismo clássico, ao invés da quantização do campo de radiação, que envolveria os operadores de criação e aniquilação de um fóton.

O acoplamento do momento linear do i -ésimo elétron do sistema atômico com o campo de radiação clássica pode ser feito por meio de uma transformação canônica, tal que, o hamiltoniano básico que descreve essa interação é dado por [44, 45],

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{x}) - \frac{e}{mc}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B} \quad (2.7)$$

sendo que, \mathbf{p} é o momento linear, \mathbf{A} é o potencial vetor, \mathbf{S} é o spin do elétron e \mathbf{B} o campo magnético da onda eletromagnética. \mathbf{A} e \mathbf{B} são relacionados entre si por: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, enquanto que o campo elétrico \mathbf{E} é obtido por meio da seguinte relação, $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$.

Como os operadores \mathbf{A} e \mathbf{p} comutam entre si, o hamiltoniano da Eq.(2.7) pode ser reescrito da seguinte forma,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) - \frac{e}{mc}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{S}\cdot\mathbf{B}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 \quad (2.8)$$

Na Eq.(2.8), os dois primeiros termos representam a energia cinética do elétron e a interação do elétron com o núcleo, respectivamente. O termo quadrático de A é uma contribuição de segunda ordem, que pode ser desprezado em cálculos de propriedades de ótica linear. O termo $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$ dá origem a uma interação dominante do termo dipolar, que é muito maior que a contribuição dipolar magnética, $\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$. Sendo assim, desprezando ambos os termos, a Eq.(2.8) pode ser reescrita como segue,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) - \frac{e}{mc}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A} = H_0 + H' \quad (2.9)$$

$H' = -\frac{e}{mc}\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$ é o termo perturbativo dependente do tempo, referente ao acoplamento $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$. Sendo que, de acordo com as equações de Maxwell, $\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$. Para um campo monocromático de uma onda plana, \mathbf{A} tem a seguinte solução,

$$\mathbf{A} = A_0\hat{\mathbf{e}}[e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}-i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x}+i\omega t}] \quad (2.10)$$

A_0 é amplitude da onda plana, ω é a frequência angular da radiação eletromagnética incidente, $\hat{\mathbf{e}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$ são os versores de polarização e propagação, respectivamente. Dessa forma, utilizando a equação 2.6, a taxa de transição entre o estado inicial e os estados finais é dado por,

$$\omega_{in} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e^2}{m^2c^2} \right) |A_0|^2 |\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{p} | i \rangle|^2 \rho(E_n) |_{E_n \cong E_i - \hbar\omega} \quad (2.11)$$

sendo que $\rho(E_n)$ é a densidade final de estados.

Uma grandeza importante para estudar os processos de transição é a seção choque, que pode ser obtida por meio da razão entre a taxa de energia ($\hbar\omega$) absorvida pelo sistema e fluxo de energia do campo de radiação, que é dado pelo módulo do vetor de Poynting. Logo,

$$\sigma = \frac{4\pi^2\hbar}{m^{*2}\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \rho(E_n) |_{E_n \cong E_i - \hbar\omega} \quad (2.12)$$

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original"(Albert Eiensten)

Parte III

Desenvolvimento

3 Número atômico efetivo de compostos poliatômicos

3.1 Formulação para sistemas iônicos

Considere duas espécies químicas interagindo em um composto iônico. O cátion tem um excesso de cargas positivas na região de recobrimento bem como o ânion tem um excesso de cargas negativas. A separação entre os centros de cargas positivas e negativas é definido por uma distância R , que é a região de recobrimento entre os orbitais atômicos. Como a interação dominante, U , que mantém os íons ligados em cristais e vidros iônicos é do tipo Coulombiana, a principal ligação que ocorre é tipo- σ na direção cátion-ânion, U pode ser assumido apenas com dependência radial. Assim, podemos escrever:

$$\frac{dU}{dR} = -\frac{U}{R} \quad (3.1)$$

A equação 3.1 expressa o potencial de interação variando apenas com R , e igual a uma força atrativa do tipo Coulombiana. Uma expressão similar tem sido obtida por Jørgensen [46] a partir de muitas evidências, parcialmente de experimentos de alta pressão. Em seu trabalho a constante que aparece no quociente diferencial é -7 (ao invés de -1), porque o potencial é do tipo Van der Waals de curto alcance, ou seja, é um potencial que decai rapidamente com a distância. Este potencial de atração entre os íons é proporcional à sexta potência inversa de sua divisão. Entretanto, é mais apropriado para descrever interações, como por exemplo, do tipo dipolo-dipolo. Formalmente, U deveria depender do número atômico (Z) das espécies químicas interagentes. Assim, o potencial efetivo, U_{eff} , deveria depender de Z_{eff} , U e U_{eff} são escritos como:

$$U \propto p Z_i Z_j \quad (3.2)$$

e

$$U_{eff} \propto Z_{eff}^2 \quad (3.3)$$

U deve ser modificado por meio do fator de empacotamento cristalino, p , porque apenas a radiação incidente na matéria tem papel preponderante. Este fator p é obtido usando a mesma expressão como em física do estado sólido. No entanto, agora utilizando os raios iônico e cristalino do cristal

das espécies interagentes. Isto é importante, porque o fator p é usualmente encontrado para sólidos monoatômicos [8]. Uma abordagem à respeito da maneira de calcular o fator p para sistemas poliatômicos será dado na seção 3.2.

A dependência em (3.2) com p mostra que quanto maior o fator p , menor será a separação entre os átomos, na célula unitária convencional, e maior será a probabilidade da radiação eletromagnética incidente ser difratada pelo meio, e conseqüentemente, maior será a seção de choque da radiação incidente. Resolvendo a equação diferencial de primeira ordem em (3.1) por meio do método de separação de variáveis, obtemos

$$\frac{dU}{U} = -\frac{dR}{R} \quad (3.4)$$

Integrando ambos os lados em (3.4), e aplicando os limites, obtemos

$$\int_U^{U_{eff}} \frac{dU}{U} = -\int_{\bar{R}}^R \frac{dR}{R} \Rightarrow \ln\left(\frac{U_{eff}}{U}\right) = \ln\left(\frac{\bar{R}}{R}\right) \quad (3.5)$$

usando (3.2) e (3.3) em (3.5), e generalizando para $i(j)$ -ésima espécies interagentes, obtemos

$$Z_{eff} = \left(\sum_{i \neq j} p Z_i Z_j \left(\frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ij}} \right) \right)^{0.5} \quad (3.6)$$

\bar{R}_{ij} é a soma dos raios iônicos dos íons interagentes [47] ou a distância cátion-ânion e R_{ij} é a *separação efetiva* entre os centros de carga negativa e positiva. Estamos definindo R_{ij} como a diferença média entre os raios iônicos (cristalino) e atômicos dos íons interagentes, conforme é mostrado na figura 2. Na fig.(2), $R_i^A(R_j^A)$ são os raios atômicos e $R_i^I(R_j^I)$ são os raios iônicos das $i(j)$ -ésima espécies interagentes [48].

$$R_{ij} = (|R_i^A - R_i^I| + |R_j^A - R_j^I|)/2 \quad (3.7)$$

Portanto, destacamos que R_{ij} nunca pode ser igual a \bar{R}_{ij} , o que pode ser visto, claramente, por meio da equação 3.6, que impede esta condição. Uma ideia similar tem sido utilizado por Ganguly [49]. Atualmente, há pelos menos duas maneiras bem conhecida de calcular Z_{eff} de materiais poliatômicos, a primeira é baseado em procedimento fenomenológico, e a segunda em códigos numéricos [16, 25]. Temos que destacar, que ambos os procedimentos não levam em conta a interação cátion-ânion, mesmo lidando com materiais de estado sólido.

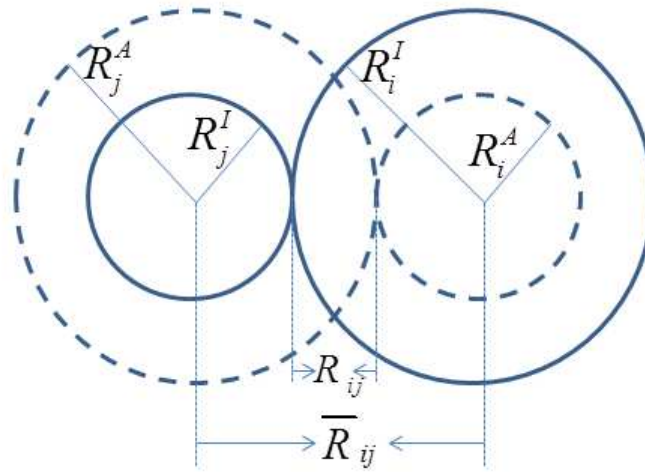


Figura 2 – Região de interação entre as nuvens eletrônicas. \bar{R}_{ij} é a distância cátion-ânion e R_{ij} é a separação entre os centros de carga.

3.2 Fator de empacotamento para sistemas poliatômicos

A compactação de uma estrutura cristalina é indicada por meio do número de coordenação (NC), o número de primeiros vizinhos de qualquer átomo selecionado, e o fator de empacotamento cristalino (p), a fração de espaço ocupado pelas esferas. Usualmente, p tem sido calculado para sólidos monoatômicos, como por exemplo, estruturas metálicas, as quais cada íon da estrutura cristalina tem o mesmo NC.

O fator de empacotamento cristalino pode ser obtido, assumindo o modelo de esferas atômicas duras, [8]

$$p = \frac{V_{esf}}{V_c} \quad (3.8)$$

V_{esf} é o volume das esferas (átomos) na célula unitária e V_c é o volume total da célula unitária.

A maioria dos elementos metálicos cristalizam-se em uma das três estruturas cristalinas mais simples: cúbica de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC). Para sistemas monoatômicos, o fator p é simples de ser obtido, uma vez que todas as esferas têm o mesmo diâmetro, e o parâmetro de rede e o raio das esferas podem ser relacionados entre si. Para estruturas CFC e HC, o fator de empacotamento cristalino é 0.74, que é o máximo empacotamento possível [8].

Em sistemas poliatômicos os raios dos cátions e ânions podem ser bastante diferentes. O mais aproximado fator de empacotamento cristalino que pode ser encontrado em sistemas poliatômicos

é da estrutura CsCl, uma vez que o raio do cátion é muito similar ao do ânion. Entretanto, quando os raios dos íons diferem muito um do outro, o fator p não pode ser encontrado [10]. Portanto, p está sendo calculado baseado no tipo de estrutura e no número de ocupação de cátions e ânions da célula unitária, usando os raios iônicos e cristalinos, para efeito de comparação. A contribuição de cada íon é levado em conta, separadamente, para calcular o volume das esferas. Dessa forma, a equação 3.8 pode ser reescrita como

$$p = \frac{4\pi}{3V_c} \sum_i n_i R_i^3 \quad (3.9)$$

sendo que n_i é o número de ocupação do i -ésimo íon da célula unitária e R_i é o raio iônico (cristalino).

3.3 Dipolo elétrico: relação entre eletronegatividade e R_{ij}

Uma outra maneira de obter a distância entre os centros de carga positiva e negativa (R_{ij}), de espécies químicas interagentes, é dada pela expressão que relaciona o momento de dipolo elétrico permanente com a diferença de eletronegatividade. Neste contexto, podemos imaginar a ligação química cátion-ânion (fig. 2) como um momento de dipolo elétrico (μ), no qual a carga doada pelo cátion para formar a ligação química tem mesma magnitude e sinal oposto da carga doada pelo ânion, separados por uma distância R_{ij} . Esta *separação efetiva* é indicada através da região de recobrimento da nuvem eletrônica, como pode ser visto na fig. 2.

O momento de dipolo elétrico dá informação à respeito da polaridade de um sistema de cargas. Para um par de cargas elétricas (q), de mesma magnitude e sinais opostos, separadas por uma distância R , a magnitude do dipolo elétrico é qR . Os momentos de dipolo elétrico podem ser reportados em unidades de Debye (D) [10]. Sendo que,

$$1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

O momento de dipolo elétrico permanente é uma grandeza importante na área de físico-química, como por exemplo, na descrição de moléculas polares e apolares, e na contribuição a forças intermoleculares, tais como interações de Van der Waals e London. Para moléculas diatômicas hetero-

nucleares, há uma relação muito aproximada entre o momento de dipolo elétrico (em unidades de Debye) e a diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) das duas espécies interagentes, dado por [10]

$$\mu = \Delta\chi \quad (3.10)$$

A equação 3.10 é restrita a sistemas diatômicos. Para sistemas poliatômicos não se tem como quantificar a diferença de eletronegatividade, impossibilitando encontrar R_{ij} por esse método. Re-escrevendo a expressão 3.10 em termos da carga de interação e da distância entre os centros de cargas, obtemos

$$\Delta\chi = \frac{geR_{ij}}{D} \Rightarrow R_{ij} = \frac{\Delta\chi D}{ge} \quad (3.11)$$

ge é a carga dedicada à ligação cátion-ânion, g sendo um fator de carga.

Uma das principais contribuições ao momento de dipolo elétrico permanente de uma molécula origina-se do desequilíbrio de carga, do recobrimento dos orbitais de diferentes raios. Dessa forma, o μ é influenciado pela simetria da molécula. A relação de μ com a diferença de eletronegatividade é uma maneira muito simples de prever uma das grandezas a partir do conhecimento prévio de outra delas. Entretanto, os resultados nem sempre estão em bom acordo com dados experimentais. Por exemplo, o μ experimental da molécula CO é 0.12D [10], enquanto que $\Delta\chi$ é 1, utilizando a escala de Pauling. Como a ligação é predominantemente covalente, a eq. (3.10) obtêm resultados discrepantes.

Para calcular a distância entre os centros de carga, por meio da equação 3.11, é necessário conhecer a diferença de eletronegatividade e a carga de interação cátion-ânion. No primeiro, há várias escalas de eletronegatividade, que são baseadas em diferentes argumentos de físico-química. A mais utilizada pela comunidade científica é a de Pauling, cuja escala será utilizada para calcular $\Delta\chi$. O segundo, é um problema mais complexo de ser resolvido, em virtude da literatura não conhecer, precisamente, a carga de interação entre duas espécies interagentes. Especificamente, para o sistema Eu_2O_3 o fator de carga g pode ser estimado a partir dos métodos dos primeiros vizinhos equivalentes (MENN) [40, 41, 50] e do modelo de Batista-Longo [43], ambos com boas previsões.

3.4 Aplicações

3.4.1 Fator de empacotamento e distância entre os centros de carga

Em sistemas monoatômicos, para o qual o sistema cristaliza-se em estruturas tais como: cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HCP), cúbica simples (CS), hexagonal simples (HS) e estrutura do diamante, o fator de empacotamento cristalino depende apenas da simetria da célula unitária convencional. Entretanto, para sistemas poliatômicos, os raios dos cátions e ânions podem ser bastante diferentes, impossibilitando a dependência somente com a simetria. Portanto, o fator de empacotamento cristalino para sistemas poliatômicos está sendo calculado conforme a descrição feita na seção 3.2.

Os raios iônicos e cristalinos podem ser realmente diferentes. De acordo com o trabalho de revisão de Shannon [47], argumenta-se que o raio cristalino corresponde mais precisamente ao tamanho físico dos íons em um sólido, porque ele varia muito ligeiramente de cristal pra cristal, ao contrário do raio iônico. Vamos obter o fator p com ambos os raios, para efeito de comparação.

A tabela 1 mostra o $p_C(p_I)$, o fator de empacotamento previsto pela eq. (3.9) usando os raios cristalino(iônico). p_C são todos menores do que p_I . Comparando com o fator de empacotamento de sistemas monoatômicos, temos que p_C do SiO_2 é similar a estrutura do diamante, que é a estrutura menos densa, e o p_I do Al_2O_3 é maior do que a estrutura CFC ou HCP, que têm as redes cristalinas mais densas. Recentemente, Yusoff et al. [51] têm calculado o fator de empacotamento de um vidro telureto dopado com samário e nanopartículas de pratas a partir de dados experimentais. Eles têm encontrado o fator p num intervalo de 0.45-0.5 para diferentes concentrações de dopagem. Comparando este resultado com o p_I , que obtemos para o vidro puro SiO_2 , observamos que ambos estão em boa concordância.

A expressão de Z_{eff} é sensível a pequenas variações de p , e seu cálculo preciso é muito importante para uma boa previsão de Z_{eff} . Quando aplicado a dosimetria, p é um fator que contém o mesmo espírito do conteúdo fracional de elétrons (f_i), usado em cálculos fenomenológicos de Z_{eff} , porque os raios iônicos (cristalinos) levam em conta as nuvens eletrônicas dos íons interagentes. Desta maneira, o fator p está sendo introduzido de uma maneira formal de considerar o fator f_i .

Para usar a equação 3.6, uma análise detalhada tem que ser desenvolvida. Para sistemas diatômicos, $i=1$ e $j=2$, i estando para o ânion, Z_{eff} depende apenas de R_{12} . Para sistemas poliatômicos,

Tabela 1 – Fatores de empacotamento usando os raios iônico (p_I) e cristalino (p_C). R_{ij} é dado em Å. As referências são das estruturas [48].

Structure	$p_C/R_{12}(R_{13})$	$p_I/R_{12}(R_{13})$	REF
BeO	0.600/0.615	0.804/0.755	[52]
LiF	0.624/0.550	0.721/0.69	[53]
Al ₂ O ₃	0.595/0.617	0.804/0.767	[54]
MgO	0.580/0.63	0.685/0.77	[55]
NaF	0.524/0.59	0.551/0.73	[56]
SiO ₂	0.344/0.625	0.471/0.765	[57]
CaF ₂	0.532/0.585	0.604/0.725	[58]
V ₂ O ₃	0.539/0.52	0.679/0.66	[59]
ZnO	0.573/0.485	0.673/0.625	[60]
Li ₂ B ₄ O ₇	0.516/0.55(0.605)	0.670/0.69(0.745)	[61]
CaSO ₄	0.509/0.595(0.64)	0.629/0.735(0.78)	[62]

há pelo menos duas variáveis, com $i=1$ e $j=1$ e 2 , R_{12} e R_{13} . Estas variáveis são previstas pela equação 3.7 indicadas pelo recobrimento das nuvens eletrônicas na figura 2.

A tabela 1 também mostra a distância entre os centros de carga dos íons interagentes (previstos pela equação 3.7) obtida a partir dos raios iônico e cristalino. É importante ressaltar, que a magnitude de R_{ij} depende do efeito de covalência na ligação química entre dois íons qualquer A-B. Comparando os diferentes compostos, temos que $R_{12} = 0.595$ Å para a ligação Ca-O, e $R_{13} = 0.64$ Å para a ligação S-O, ambos na estrutura CaSO₄. Embora as \bar{R}_{ij} Ca-O seja de 2.48 Å e S-O seja de 1.48 Å [47], o fato de R_{13} ser maior do que R_{12} é explicado por meio da porcentagem de covalência na ligação. A ligação Ca-O têm cerca de 20 % de caráter de covalência, enquanto a ligação S-O tem cerca de 78 % de caráter de covalência. Um outro fato que, possivelmente, pode influenciar a determinação precisa de R_{13} , é que o íon enxofre pode ser encontrado em múltiplas valências. Neste caso é 6+.

A influência do caráter de covalência também é evidenciada na ligação B-O do tetraborato de lítio. Entretanto, neste caso, não há influência do efeito de múltiplas valências, já que o íon boro admite apenas um estado de oxidação, 3+. Para todos os outros compostos, o caráter da ligação é essencialmente iônico.

3.4.2 Fotônica

Pelo lado da fotônica, encontramos resultados para materiais monoatômicos e covalentes [7,63]. Em ambos os trabalhos, a região de raios-X com energia mais alta é investigada. Esta é a região

de domínio do efeito fotoelétrico, mas para sistemas não-iônicos a equação 3.6 não é aplicável. Entretanto, para o sistema vítreo $(0.7-x)\text{NaPO}_3-0.3\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$, como x aumenta, o que significa que o Bi_2O_3 está substituindo o NaPO_3 , o índice de refração, n , aumenta. Com essa substituição o caráter iônico do vidro aumenta, porque a ligação Bi-O é mais iônica do que a ligação P-O. Utilizando a equação 3.6 para este sistema, obtemos 16.6 e 37.5 para o Z_{eff} do NaPO_3 e Bi_2O_3 , respectivamente. Sendo assim, o Z_{eff} do vidro aumenta de 20.81 para 24.85 com o aumento da concentração do Bi_2O_3 . Como o Bi_2O_3 tem um Z_{eff} maior que o NaPO_3 , já era de se esperar que o Z_{eff} do vidro aumentasse, com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Neste caso, especificamente, o Z_{eff} foi calculado através de uma média ponderada da contribuição do Z_{eff} de cada componente do vidro [48]. Isto é,

$$Z_{eff} = \sum_i x_i Z_{eff}^i \quad (3.12)$$

x_i é a porcentagem normalizada de cada componente do vidro e Z_{eff}^i é o número atômico efetivo, previsto pela equação 3.6, de cada componente do vidro.

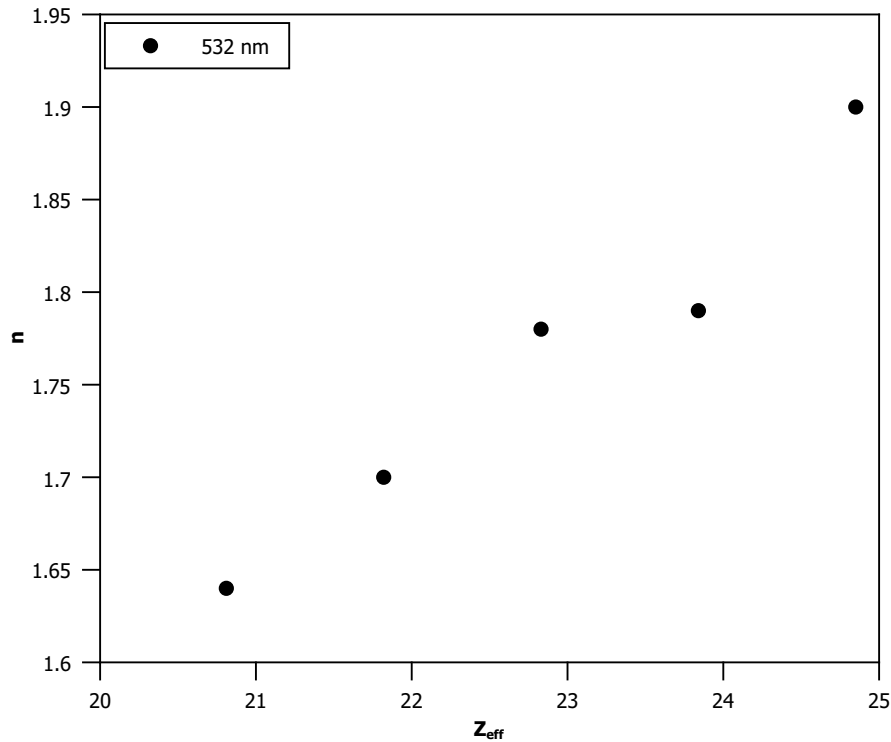


Figura 3 – Tendência do índice refração linear, medido em 532 nm para diferentes concentrações de Bi_2O_3 (0 a 20% mol), com número atômico efetivo.

Manzini et al. [15] têm observado que tanto o índice de refração linear quanto o não-linear aumentam com a concentração molar de Bi_2O_3 na matriz vítrea. Os autores têm explicado este comportamento, considerando que as matrizes BiO_n são mais polarizáveis do que as matrizes WO_n e PO_4 , uma vez que a nuvem eletrônica dos átomos de bismuto são mais estendidas. No entanto, tal comportamento ainda não é bem entendido.

A nuvem eletrônica dos átomos de bismuto são mais estendidas, devido à extensão radial dos orbitais mais externos 6s e 6p, que são gradualmente preenchidos. A figura 3 mostra o comportamento do índice de refração linear, medido em 532 nm para diferentes concentrações de Bi_2O_3 , num intervalo de 0-20 % mol, com o número atômico efetivo da matriz vítrea. Embora não identifiquemos ainda uma relação exata, fica evidente que há uma tendência muito forte de n aumentar com Z_{eff} . Para fazer uma confirmação mais precisa, é necessário analisar este comportamento em outras matrizes vítreas.

3.4.3 Óxido de Európio

Para o sistema Eu_2O_3 podemos amplificar as discussões, porque podemos usar a expressão simples conectando eletronegatividade, momento de dipolo elétrico permanente e distância entre os centros de carga (Eq. 3.11). O íon Eu^{3+} neste óxido ocupa dois sítios, com simetrias S_6 e C_2 , ambos com número de coordenação (NC) 6 [64]. De forma a estimar um intervalo razoável para o fator de carga (g), para o mínimo, usamos uma média dividindo a valência do íon Eu^{3+} por 6, e $g_{min} = 0.5$. Para o máximo, temos obtido $g_{max} = 0.708$ dividindo por 6 a carga do íon Eu, calculado na meia distância entre Eu-O, por meio do modelo de Batista-Longo (BLIM) em compostos de coordenação de β -dicetona, combinado com o método dos vizinhos equivalentes (MENN). O MENN é um método que tenta sistematizar o modelo de recobrimento simples. O MENN e o BLIM têm sido publicado para compostos com NC 8 e para compostos de coordenação. No entanto, a blindagem dos orbitais 4f por meio dos orbitais totalmente preenchidos 5s e 5p é válida, não importando o hospedeiro, e isso leva a posições dos níveis de energia muito semelhantes, não importando o hospedeiro. Assim, embora em um óxido inorgânico, a distribuição de carga do európio deve ser similar (Fig. 4), como bem mostrado em um de nossos trabalhos, publicado recentemente [65] (ver o artigo 3, na parte de artigos publicados).

Usando os limites de g encontramos $0.659 \leq R_{ij}(\text{\AA}) \leq 0.933$. $R_{ij}(\text{\AA}) = 0.727(0.866)$ usando os

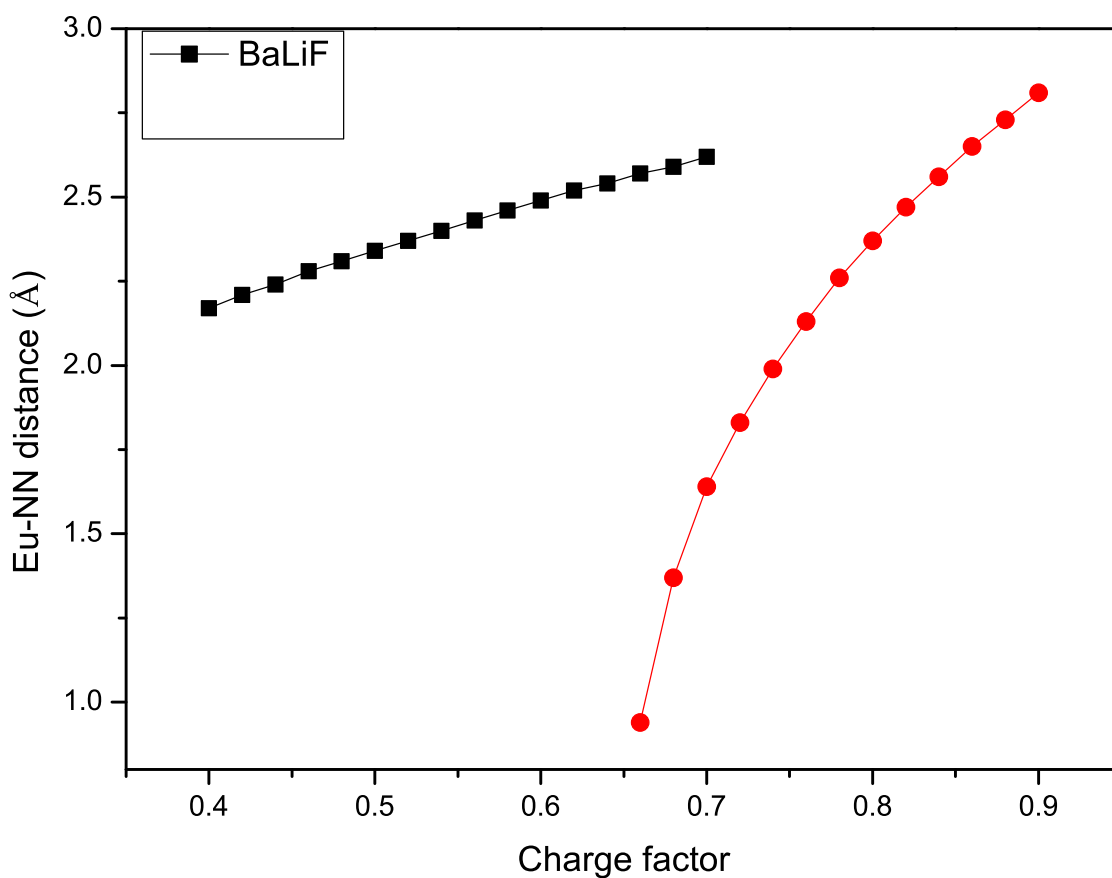


Figura 4 – Distância Eu-PV como uma função do fator de carga em cristais óxidos e fluoretos.

raios cristalino (iônico) por meio da eq.(3.7). Assim, usando p_C (p_I) encontramos $Z_{eff}=26.5(26.05)$ [48]. Na literatura prévia encontramos Z_{eff} de 18 a 50 aproximadamente, obtidos por diferentes técnicas [66].

O modelo de carga efetiva radial (REC) usa a escala de Pauling de eletronegatividade em diferentes maneiras com o intuito de descrever propriedades magnéticas e espectroscópicas de íons lantanídeos coordenados por haletos. As cargas efetivas obtidas pelo modelo REC são comparáveis com nossas previsões [67, 68]. Isto reforça que a combinação do MENN com o BLIM têm feito boas previsões para a carga o íon Eu^{3+} em uma matriz hospedeira.

3.4.4 Dosimetria

Pelo lado da dosimetria, para alguns compostos, diferentes procedimentos experimentais levam a diferentes Z_{eff} na mesma região de energia de ionização. Os intervalos avaliados e incertezas são mostrados na tabela 2. Além disso, o número atômico efetivo tem sido previsto para diferentes

regiões de energia, no qual tais efeitos são predominantes: interação fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares. No entanto, a região experimental mais adequada para quantificar Z_{eff} é a região de predominância do efeito fotoelétrico, pois, neste intervalo de energia, cada material responde diferentemente, de acordo com seu Z_{eff} . Na região de predominância do efeito Compton todos materiais exibem comportamento similar, claramente porque este efeito é o espalhamento de raios-X por elétrons, e o espalhamento não depende do material, mas apenas do ângulo de espalhamento. Desta forma, nossas previsões estão sendo comparadas com dados experimentais obtidos na região de predominância de efeito fotoelétrico.

Usando o intervalo e incertezas (tabela 2) nossas previsões para todos os sistemas diatômicos estão em boa concordância com os dados experimentais, o erro relativo é $\leq 20\%$. Também podemos observar que a equação 3.6 prevê Z_{eff} bastante similar para compostos com cátions dentro da mesma família da tabela periódica, cada um com seu próprio R_{ij} . Para sistemas poliatômicos, CaSO_4 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, nossas previsões mostram erros relativos em torno de 41 % usando o raio cristalino e 28 % usando o raio iônico para ambos. Entretanto, as ligações S-O e B-O têm 78 % e 57 % de caráter covalente, respectivamente. Isto explica o aumento dos erros relativos, uma vez que a equação 3.6 aplica-se a sistemas iônicos [48].

Tabela 2 – Z_{eff} teórico obtido com os raios cristalino (C) e iônico (I), e dados experimentais.

Structure	$Z_{eff}(C)$	$Z_{eff}(I)$	$Z_{eff}(exp)$
BeO	7.176	7.498	7.2 [69]
LiF	7.999	7.679	7.74 [28], 7.87 [70], 7.65 [71],
Al_2O_3	13.786	14.448	11.72 [70], 10.27 ± 0.47 [72],
MgO	13.683	13.458	10.042 ± 1.365 [73]
NaF	14.372	13.251	9.897 ± 1.885 [73]
SiO_2	9.958	10.531	10.79 [70], 12.64 ± 0.56 [72], 10.74 [71]
CaF_2	19.952	19.086	16.979, 14.569 ± 1.853 [73], 16.70 ± 0.77 [72], 15.30 [71]
V_2O_3	19.623	19.558	20.97 [74]
ZnO	24.636	23.517	25.03 [75]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	9.892	10.115	7.04 [71]
CaSO_4	22.144	22.193	14.408 [28], 15.698 ± 1.281 [73], 17.04 ± 0.76 [72], 14.02 [71]

As diferentes referências mostradas na tabela 2 foram utilizadas com intuito de comparar as previsões teóricas com os diversos dados experimentais existentes na literatura. Na maioria dos casos, esses dados são obtidos pelo mesmo procedimento experimental.

4 Seção de choque de fotoionização

4.1 Formulação para centros de impurezas isotrópicas em isolantes

Utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo, e considerando que o campo de radiação que interage com os elétrons armadilhados nos níveis de energia metaestável da banda proibida é semi-clássica e linearmente polarizada, a probabilidade do elétron ser promovido para a banda de condução é descrito por meio da seção de choque de fotoionização (SCF), que é uma função da energia do fóton, e é dada por [45]

$$\sigma = \frac{4\pi^2\hbar}{m^{*2}\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle|^2 \rho(E_n) |_{E_n \cong E_i - \hbar\omega} \quad (4.1)$$

ω é a frequência angular da radiação eletromagnética incidente, E_i é a energia de ativação do nível de energia da impureza doadora, E_n é a energia do estado final, m^* é a massa efetiva do elétron, \mathbf{p} é o vetor momento linear do elétron, $\hat{\mathbf{e}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$ são as direções de polarização e propagação, respectivamente. $|\psi_0\rangle$ e $|n\rangle$ são as funções de onda do estado fundamental da impureza e do estado final contínuo, respectivamente. $\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle$ é o elemento de matriz da transição e $\rho(E_n)$ é densidade final de estados.

Para obter a seção de choque de fotoionização é necessário analisar a forma das funções de onda inicial e final. Como o elétron se move quase livremente na banda de condução, podemos considerar $|n\rangle$, aproximadamente, como uma onda plana. A função de onda plana, utilizada em vários cálculos teóricos de SCF e em livros textos de mecânica quântica, é dada como segue

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (4.2)$$

sendo que L^3 é o volume do sistema, e \mathbf{k} é o vetor de onda do elétron. A partir da conservação da energia, temos que

$$k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_i) \quad (4.3)$$

Quando um elétron é capturado numa armadilha, ele passa a ocupar um estado metaestável, que não é seu estado de equilíbrio máximo. Neste estado, o elétron oscila com uma frequência angular,

ω_0 , que depende da vibração de fônons na rede cristalina. Desta forma, podemos considerar a função de onda da impureza doadora, aproximadamente, como o estado fundamental do oscilador harmônico isotrópico tridimensional de frequência angular ω_0 . Logo, $|\psi_0\rangle$ é dado por

$$|\psi_0\rangle = \left(\frac{m^*\omega_0}{\pi\hbar}\right)^{3/4} e^{-\frac{m^*\omega_0}{2\hbar}x^2} \quad (4.4)$$

sendo que \mathbf{x} é o vetor tridimensional no espaço cartesiano. Observe que utilizando a função de onda do oscilador harmônico é possível incluir a competição entre as transições radiativas e não-radiativas no elemento de matriz da transição eletrônica.

Por fim, necessitamos agora calcular $\rho(E_n)$, a densidade final de estados. Para isto, é conveniente utilizar a convenção de normalização de uma caixa, de lados L , para os estados da onda plana. Logo, $\rho(E_n)$ dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ é dado por

$$\rho(E_n) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{m^*}{\hbar^2} k d\Omega \quad (4.5)$$

Reescrevendo a eq.(4.1), limitada por meio do ângulo sólido, obtemos a seção de choque de fotoionização diferencial como segue,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^{*2}\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) |\langle n|e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x})}\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{p}|\psi_0\rangle|^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{m^*}{\hbar^2} k \quad (4.6)$$

Por simplicidade o elemento de matriz da transição é calculado separadamente como segue, usando o operador \mathbf{p} como $-i\hbar\nabla$

$$I = \langle n|e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x})}\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{p}|\psi_0\rangle = \hat{\mathbf{e}}\cdot\int d^3x \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{\sqrt{L^3}} e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{x})} \times (-i\hbar\nabla)\psi_0 \quad (4.7)$$

Integrando por partes, sabendo que $\hat{\mathbf{n}}\perp\hat{\mathbf{e}}$ e fazendo a seguinte transformação de variáveis,

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - (\omega/c)\hat{\mathbf{e}} \quad (4.8)$$

a eq.(4.7) é reescrita como segue,

$$I = \frac{\hbar}{\sqrt{L^3}}(\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{k}) \int \psi_0 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} d^3x \quad (4.9)$$

Resolvendo a eq. 4.9 em coordenadas cartesianas, esta pode ser reescrita como segue

$$I = (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}) \frac{\hbar}{\sqrt{L^3}} \left(\frac{m^* \omega_0}{\pi \hbar} \right)^{3/4} I_x I_y I_z \quad (4.10)$$

sendo que,

$$I_x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq_x x} e^{\frac{-m^* \omega_0}{2\hbar} x^2} dx \quad (4.11)$$

Similarmente, podemos escrever I_y e I_z , com $x \rightarrow y, z$ e $q_x \rightarrow q_y, q_z$. Utilizando o método dos quadrados, podemos resolver a eq.(4.11) como segue

$$I_x = e^{-\hbar q_x^2 / 2m^* \omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-m^* \omega_0}{2\hbar} (x + iq_x \hbar / m^* \omega_0)^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi \hbar}{m^* \omega_0}} e^{-\hbar q_x^2 / 2m^* \omega_0} \quad (4.12)$$

Reescrevendo a eq.(4.10), e calculando o módulo quadrático de I , obtemos a seguinte expressão

$$|I|^2 = \frac{\hbar^2}{L^3} \left(\frac{4\pi \hbar}{m^* \omega_0} \right)^{3/2} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k})^2 e^{\frac{-\hbar}{m^* \omega_0} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)} \quad (4.13)$$

Introduzindo o sistema de coordenadas mostrado na figura 5, podemos escrever a eq.(4.13) em termos de coordenadas polares, θ e ϕ , usando a seguinte expressão

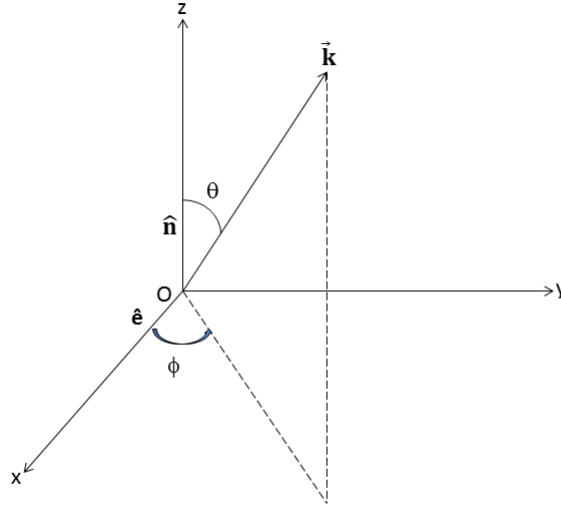


Figura 5 – Sistema de coordenadas polares com $\hat{\mathbf{e}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$ ao longo dos eixos Ox e Oz.

$$(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k})^2 = k^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (4.14)$$

e

$$q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = k^2 - 2k \frac{\omega}{c} \cos \theta + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (4.15)$$

Logo, a seção de choque diferencial de fotoionização dada em (4.6) pode ser reescrita como segue

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\alpha\hbar^2 k^3}{m^{*2}\omega\omega_0} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m^*\omega_0}} \exp\left\{-\frac{\hbar}{m^*\omega_0} \left[k^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]\right\} \times \sin^2 \theta \cos^2 \phi \exp[\gamma(\omega) \cos \theta] \quad (4.16)$$

sendo que $\gamma(\omega) = 2k\hbar\omega/m^*\omega_0 c$.

Observe que a eq.(4.16) depende das coordenadas polares (θ, ϕ) . Utilizando o bem conhecido elemento de ângulo sólido, $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, para solucionar a parte angular em (4.16), obtemos que

$$\sigma = \frac{4\alpha\hbar^2 k^3}{m^{*2}\omega\omega_0} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m^*\omega_0}} \exp\left\{-\frac{\hbar}{m^*\omega_0} \left[k^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]\right\} \times 4\pi \left(\frac{1}{\gamma(\omega)}\right)^3 [\gamma(\omega) \cosh(\gamma(\omega)) - \sinh(\gamma(\omega))] \quad (4.17)$$

Sendo assim, obtemos uma expressão para a seção de choque de fotoionização, que descreve a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução e, subsequentemente, ser recombinado com um buraco no centro de recombinação, por meio do estímulo da radiação eletromagnética de energia $\hbar\omega$ [76]. Além de levar em consideração a competição entre as transições radiativas e não-radiativas, a eq. (4.17) também leva em consideração a mobilidade da impureza, por meio do termo inversamente proporcional (m^*) a SCF.

4.2 Aplicação aos mecanismos de Luminescência Ópticamente Estimulada

4.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

Em trabalhos recentes pesquisadores têm observado a presença de estados de armadilhas localizadas, dando origem a sinais luminescentes, distribuídos em níveis de energia entre 1.9 eV

e 2.5 eV [77, 78]. Estes resultados são obtidos usando um conjunto de diferentes técnicas tais como termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (LOE) e condutividade termicamente estimulada (CTE), e modelos paramétricos baseado em equações de taxa, que têm sido muito utilizado também para descrever energias de ativação em vários materiais.

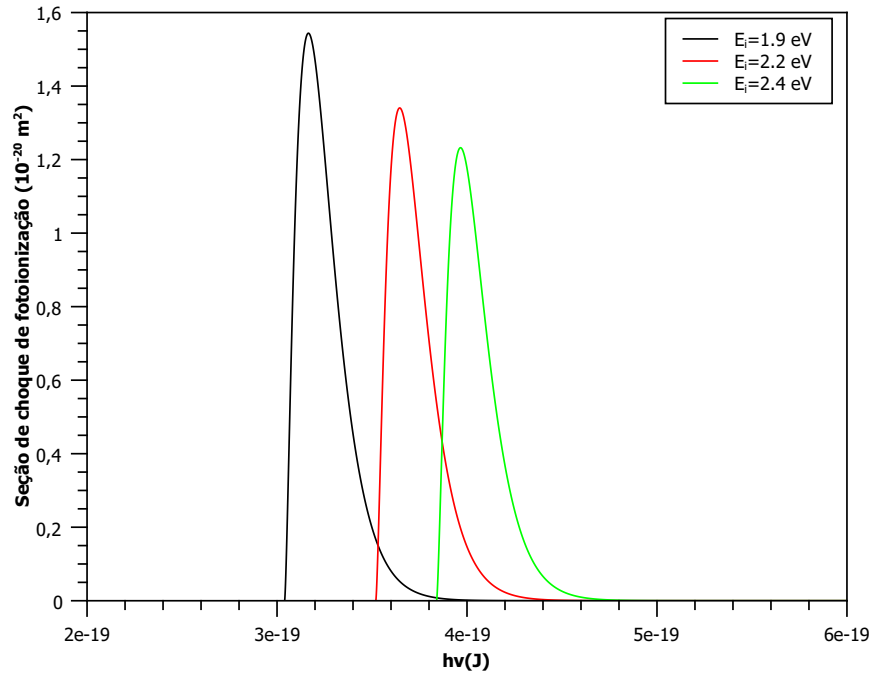


Figura 6 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.22m_0$.

A equação 4.17 foi obtida através de primeiros princípios. A mesma depende de algumas quantidades físicas, que são a massa efetiva do elétron, energia de ativação, frequência de fônon, e uma variável, a frequência da radiação eletromagnética. O estímulo utilizado em LOE é, geralmente, na frequência do vermelho (526 nm) [77]. A frequência de fônon para materiais aluminatos é da ordem de 10^{13} Hz [79]. Cálculos baseado na teoria do funcional da densidade tem obtido um valor de $0.40m_0$ para a massa efetiva do elétron na matriz Al_2O_3 [80], e resultados experimentais tem sugerido m^* num intervalo entre $0.22m_0$ - $0.42m_0$ para filmes amorfo de alumina, sendo que m_0 é a massa de repouso do elétron [81]. Embora este valor é para Al_2O_3 , está sendo utilizado, aproximadamente, para as previsões do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, uma vez que a concentração de carbono é muito pequena.

De forma a analisar o comportamento da equação 4.17, a seção de choque de fotoionização foi

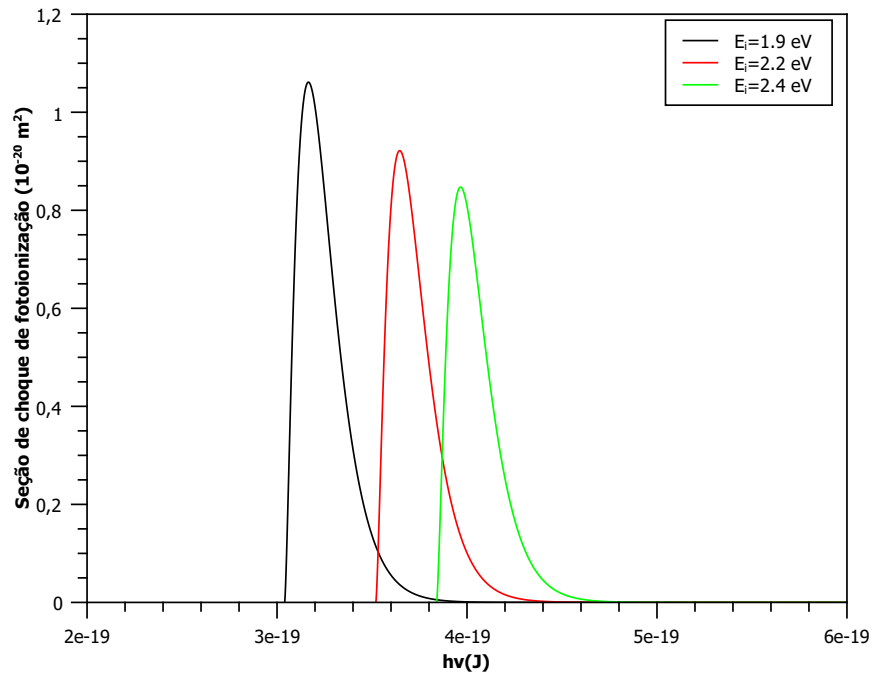


Figura 7 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.32m_0$.

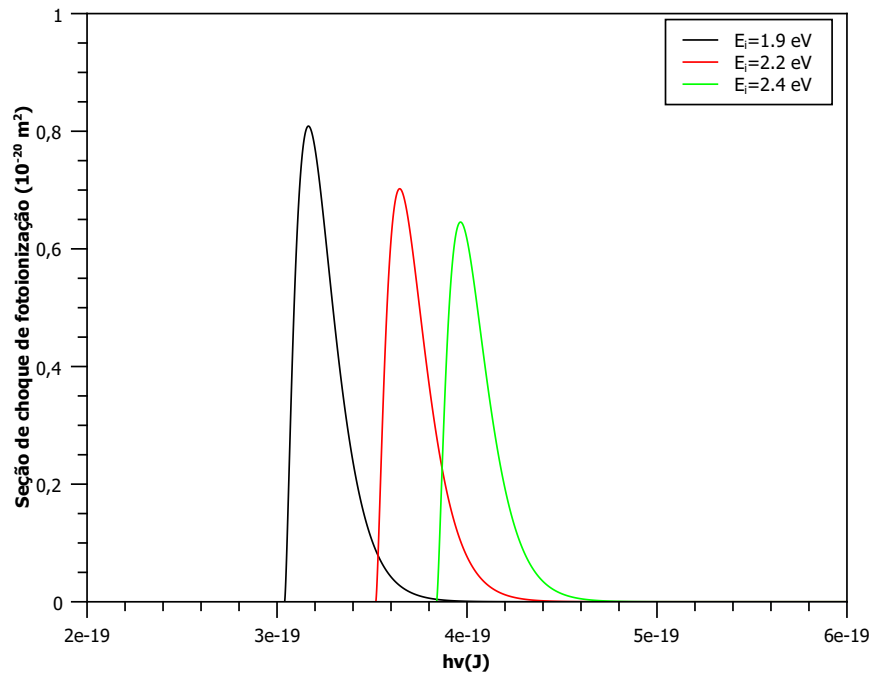


Figura 8 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus a energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação: 1.9 (preto), 2.2 (vermelho) e 2.4 (verde) eV. A massa efetiva do elétron é $0.42m_0$.

plotado como uma função $h\nu$, para três energias de ativação diferentes ($E_i=1.9$ eV, 2.2 eV e 2.4 eV) e massa efetiva do elétron ($0.22m_0$, $0.32m_0$, $0.42m_0$, figuras 6, 7 e 8, respectivamente). Note que na fig. 6 para $E_i=1.9$ eV há um máximo em torno de 1.99 eV, que corresponde a probabilidade máxima do elétron ser excitado para a banda de condução, e subsequentemente, ser recombinado com um buraco no centro de recombinação emitindo um fóton. Para as outras energias de ativação, os máximos são deslocados para energias mais altas, o que já era de se esperar, devido a conservação da energia e obedece a regra de Ouro de Fermi. As figuras 7 e 8 mostram que o máximo da SCF diminui com o aumento de m^* . De fato, quanto maior a m^* , menor será a mobilidade do elétron no nível de energia da impureza e, conseqüentemente, menor será a probabilidade de ser ejetado para a banda de condução [76]. Este fato pode explicar a possibilidade do elétron ser re-armadilhado em um outro centro de impureza, mediante um estímulo ótico, ao invés de recombinar-se com um buraco. Esta característica tem sido discutida nos modelos baseados em equações de taxa [18].

Para efeitos de comparação, trabalhos publicados recentemente têm mostrado que a SCF, no mesmo intervalo de energia, estão distribuídos num intervalo de $3.3 \times 10^{-24} \text{m}^2$ to $1.5 \times 10^{-22} \text{m}^2$ usando um estímulo em 2.35 eV [77, 78]. Note que este comportamento é previsto em nosso modelo, embora não seja o pico de probabilidade máxima. Sendo assim, a Eq. 4.17 mostra um bom acordo com os resultados da literatura.

4.2.2 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$

O ortossilicato de lutécio dopado com cério (LSO:Ce), na forma cristalina, é um material cintilador eficiente bem conhecido. Nos últimos anos, suas propriedades também têm sido largamente estudadas, para aplicações em sensores dosimétricos [24]. Várias técnicas, incluindo TL e LOE, são amplamente utilizadas de forma a identificar a presença de armadilhas bem como sua influência nas propriedades óticas. Em trabalhos recentes pesquisadores têm observado a presença de estados de armadilhas localizadas, dando origem a sinais luminescentes, distribuídos em níveis de energia raso, intermediário e profundo, num intervalo entre 0.74 eV e 1.75 eV [82–84]. As armadilhas profundas (em torno de 1.35 eV e 1.75 eV) são responsáveis pelos picos TL mais intensos.

Por outro lado, o estímulo da luz azul (470 nm) foi utilizado para obter a curva de decaimento LOE deste material. A frequência de fônon para o LSO:Ce tem sido estimado ser da ordem de 10^{13} Hz, baseado no espectro Raman [85], e o método de análise por meio da deconvolução do sinal TL

tem estimado o fator de frequência da ordem de 10^{13} Hz para armadilhas profundas [84]. Cálculos baseado na teoria do funcional da densidade tem obtido um valor de $0.545m_0$ [86].

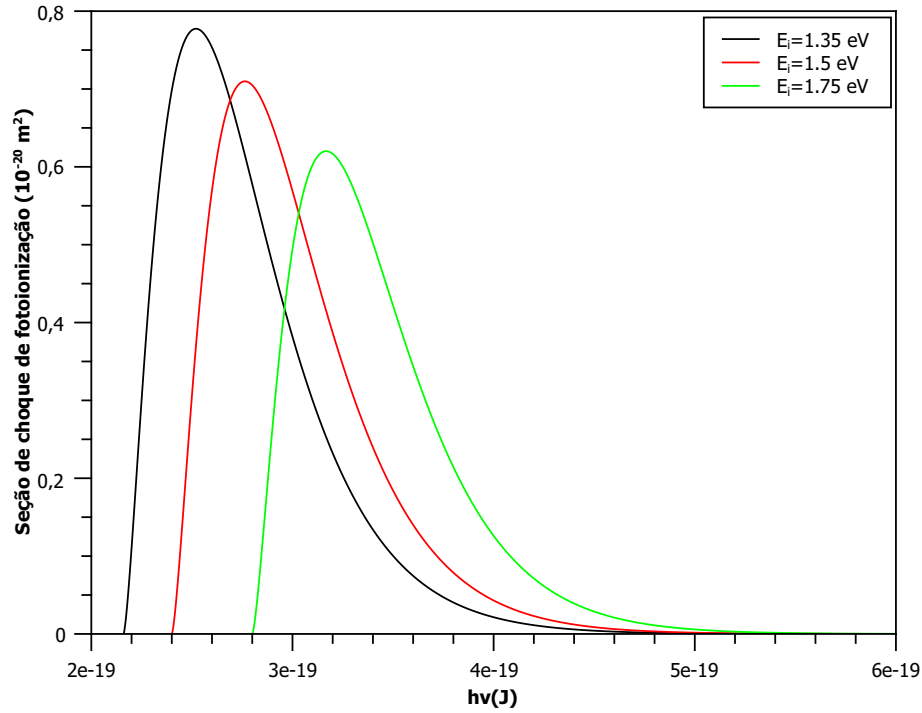


Figura 9 – Seção de choque de fotoionização (m^2) versus energia da radiação eletromagnética (J) para três energias de ativação diferente: 1.35 (preto), 1.50 (vermelho) e 1.75 (verde) eV.

De forma a analisar o comportamento da eq. (4.17), a seção de choque de fotoionização foi plotado como uma função da energia da radiação eletromagnética, para três energias de ativação diferentes ($E_i = 1.35 \text{ eV}$, 1.5 eV e 1.75 eV) no intervalo de armadilhas profundas. Para cada energia de ativação há um máximo em torno de 1.5 eV , 1.75 eV e 2 eV , que corresponde a probabilidade máxima do elétron ser excitado para a banda de condução e, subsequentemente, ser recombinado com um buraco no centro de recombinação emitindo um fóton [76]. O máximo da SCF decresce e se desloca para energias mais altas com o aumento de E_i , como já era de se esperar, de acordo com a regra de Ouro-Fermi.

Além disso, temos calculado o número atômico efetivo, utilizando a eq. (3.6), para este sistema. Usando p_C (p_I) encontramos $Z_{eff} = 37.34$ (36.76). Comparando este resultado com o obtido para o Al_2O_3 , bem como a massa efetiva de ambos materiais, observamos que há uma relação crescente entre m^* e Z_{eff} . Quanto mais isolante for o material, maior a massa efetiva e, consequentemente, menor a mobilidade eletrônica. Isto dá evidências que quanto maior Z_{eff} menor é a mobilidade do

elétron, ou seja, o elétron fica mais preso à armadilha. Logo, Z_{eff} maior implica em m^* maior e, consequentemente, menor será a probabilidade de ocorrer a transição. Isto pode ser observado por meio do gráfico da SCF para ambos materiais.

Para efeitos de comparação, a ref. [24] mostra a SCF, utilizando o procedimento de simulação paramétrica, no mesmo intervalo de energia E_i , de $1.9 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ a $6.9 \times 10^{-21} \text{ m}^2$, utilizando um estímulo em 2.63 eV, que corresponde a região do azul. Dessa forma, este comportamento é previsto em nosso modelo, embora não seja a probabilidade máxima.

"Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos". (Isaac Newton)

Parte IV

Conclusões e Perspectivas

5 Considerações Finais

Em suma, estamos anunciando uma expressão puramente analítica para prever o número atômico efetivo (Z_{eff}) de qualquer composto iônico. Para isto, está sendo introduzido uma maneira de calcular o fator de empacotamento cristalino (p) de qualquer composto, que é comparado ao conteúdo fracional de elétrons (f_i) usado nas expressões empíricas, e uma *separação efetiva* (R_{ij}) entre os centros de carga negativa e positiva. Em fotônica, o aumento dos índices de refração linear e não-linear com a concentração do Bi_2O_3 no sistema vítreo $(0.7-x)\text{NaPO}_3-0.3\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ tem sido satisfatoriamente explicado, baseado no aumento de Z_{eff} . Para o óxido de európio, temos obtido R_{ij} a partir da relação entre momento de dipolo elétrico e diferença de eletronegatividade. O fator de carga obtido através da combinação do MENN e do BLIM estão em boa concordância com o modelo REC, e fizeram boas previsões de R_{ij} . Na dosimetria, para sistemas diatômicos (BeO , LiF , Al_2O_3 , MgO , NaF , SiO_2 , CaF_2 , V_2O_3 e ZnO) as previsões de Z_{eff} são menores ou igual a 20 %, em boa concordância com os dados experimentais avaliados. Entretanto, para os dois sistemas poliatômicos ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e CaSO_4), os erros relativos maiores estão associados ao caráter covalente na ligação S-O (78 %) e B-O (57 %). Na segunda parte, temos obtido uma expressão analítica para a seção de choque de fotoionização de elétrons em níveis armadilhados de isolantes e semicondutores. Esta expressão tem sido obtida, utilizando um oscilador harmônico isotrópico tridimensional e uma função de onda plana, para descrever o elétron no nível da impureza doadora e na banda de condução, respectivamente. Também consideramos todos os termos de multipolos no hamiltoniano, e que o campo de radiação é semi-clássico e linearmente polarizado. O aumento da massa efetiva leva à diminuição na magnitude da SCF. Por fim, o modelo foi aplicado aos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ e $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$. As previsões estão em bom acordo com os dados disponíveis na literatura, e pode ser satisfatório em aplicações futuras em várias áreas.

6 Perspectivas

- Tentar generalizar uma expressão de Z_{eff} pra qualquer sistema;
- Entender melhor a relação entre o índice de refração e Z_{eff} ;
- Quantificar os efeitos de covalência numa ligação;
- Utilizar a expressão da SCF, para dar uma contribuição teórica aos mecanismos de LOE;
- Relacionar a intensidade do sinal LOE com a frequência de fônon;
- Aplicar a expressão da SCF, para caracterizar impurezas de outros sistemas;
- Entender o fenômeno de luminescência de longa duração.

Referências bibliográficas

- 1 JOHNS, H. E.; CUNNINGHAM, J. R. *The Physics of Radiology*. [S.l.]: Charles C Thomas, 1974.
- 2 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1994.
- 3 KAMINSKII, A. A. Today and tomorrow of laser-crystal physics. *Phys. Stat. Sol. A*, v. 148, p. 9–79, 1995.
- 4 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. [S.l.]: Wiley, 1979.
- 5 KOSEKI, S.; SCHMIDT, M. W.; GORDON, M. S. Effective nuclear charges for the first- through third-row transition metal elements in spin-orbit calculations. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, p. 10430–10435, 1998.
- 6 PORCHER, P.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; MALTA, O. L. Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 397–405, 1999.
- 7 YONEYAMA, A.; HYODO, K.; TAKEDA, T. Feasibility test of zeff imaging using X-ray interferometry. *Appl. Phys. Lett.*, v. 103, p. 204108–3, 2013.
- 8 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Saunders College, 1976.
- 9 YIN, X. et al. Effect of structural packing on the luminescence properties in tungsten bronze compounds $M_2KNb_5O_{15}$ ($M=Ca, Sr, Ba$). *J. Solid. State Chem.*, v. 192, p. 182–185, 2012.
- 10 ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994.
- 11 DINUR, U. A relationship between the molecular polarizability, molecular dipole moment and atomic electronegativities in ab and ab_n molecules. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 303, p. 227–237, 1994.
- 12 DONALD, K. J. Electronic compressibility and polarizability: Origins of a correlation. *J. Phys. Chem. A*, v. 110, p. 2283–2289, 2006.
- 13 HARRISON, J. F. Relationship between the charge distribution and dipole moment functions of CO and the related molecules CS, SiO, and SiS. *J. Phys. Chem. A*, v. 110, p. 10848–10857, 2006.
- 14 BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. [S.l.]: Elsevier Science B. V., 2003.
- 15 MANZANI, D. et al. The role of Bi_2O_3 on the thermal, structural, and optical properties of tungsten-phosphate glasses. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 408–414, 2013.
- 16 BOS, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v. 184, p. 3–28, 2001.
- 17 YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Wiley, 2011.

- 18 CHEN, R.; PAGONIS, V. *Thermally and Optically Stimulated Luminescence: a simulation approach*. [S.l.]: Wiley, 2011.
- 19 LUCOVSKY, G. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors. *Solid State Communications*, v. 3, p. 299–302, 1965.
- 20 ILAIWI, K. F.; TOMAK, M. Impurity photoionization in semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 51, p. 361–365, 1990.
- 21 SALI, A.; FLIYOU, M.; LOUMRHAR, H. The effect of a strong magnetic field on the impurity photoionization in semiconductors. *Phys. Stat. Sol.*, v. 197, p. 119–124, 1996.
- 22 YESILGUL, U. et al. Photoionization cross-section and binding energy of shallow donor impurities in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum wires. *Solid State Communications*, v. 151, p. 1175–1178, 2011.
- 23 CHUŚCIŃSKA, A. On some fundamental feature of optically stimulated luminescence measurements. *Radiat. Meas.*, v. 45, p. 991–999, 2010.
- 24 TWARDAK, A. et al. OSL dosimetric properties of cerium doped lutetium orthosilicates. *Radiat. Meas.*, v. 71, p. 139–142, 2014.
- 25 TAYLOR, M. L. et al. Robust calculation of effective atomic numbers: the auto-Zeff software. *Med. Phys.*, v. 39, p. 1769–1778, 2012.
- 26 HINE, G. J. Secondary electron emission and effective atomic numbers. *Nucleonics*, v. 10, p. 9–15, 1952.
- 27 MURTY, R. C. Effective atomic numbers of heterogeneous materials. *Nature*, v. 207, p. 398–399, 1965.
- 28 SHIVARAMU, V. R. Effective atomic numbers for photon energy absorption and energy dependence of some thermoluminescent dosimetric compounds. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v. 168, p. 294–304, 2000.
- 29 GRIMMEISS, H. G.; LEDEBO, L.-A. Photo-ionization of deep impurity levels in semiconductors with non-parabolic bands. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 8, p. 2615–2626, 1975.
- 30 EL-SAID, M.; TOMAK, M. Photoionization of impurities in infinite-barrier quantum wells. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 52, p. 603–606, 1991.
- 31 LAMOUCHE, G.; LÉPINE, Y. Photoionization of semiconductor impurities in the presence of a static electric field. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 13452–13459, 1994.
- 32 SALI, A.; FLIYOU, M.; LOUMRHARI, H. The photoionization in anisotropic polar semiconductors. *phys. stat. sol.*, v. 199, p. 165–173, 1997.
- 33 PAULING, L. *The nature of chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern and structural chemistry*. [S.l.]: Cornell University, 1960.
- 34 MULLIKEN, R. S. Electronic structures of molecules XI. electroaffinity, molecular orbitals and dipole moments. *J. Chem. Phys.*, v. 3, p. 573–585, 1935.

- 35 ALLRED, A. L.; ROCHOW, E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 5, p. 264–268, 1958.
- 36 ALLEN, L. C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 9003–9014, 1989.
- 37 PARR, R. G. et al. Electronegativity: the density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, v. 68, p. 3801–3807, 1978.
- 38 PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 105, p. 7512–7516, 1983.
- 39 WANGSNESS, R. K. *Electromagnetic Fields*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1986.
- 40 COUTO DOS SANTOS, M. A. Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, v. 455, p. 339–342, 2008.
- 41 OLIVEIRA, Y. et al. An alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours. *Optical materials*, v. 36, p. 655–657, 2014.
- 42 MALTA, O. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, v. 87, p. 27–29, 1982.
- 43 BATISTA, H. J.; LONGO, R. L. Improved point-charge model within the indo/s-ci method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 90, p. 924–932, 2002.
- 44 DAVYDOV, A. S. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Pergamon Press, 1976.
- 45 SAKURAI, J. J. *Modern quantum mechanics*. [S.l.]: Addison-Wesley, 1994.
- 46 JØRGENSEN, C. K. *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. [S.l.]: North Holland, 1971.
- 47 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- 48 LIMA, H.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Modelling the effective atomic number and the packing factor of polyatomic compounds: Applications to refractive index and dosimetry. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 96-97, p. 38–41, 2016.
- 49 GANGULY, P. Atom-bond transition: Transferability of atomic length scales. *J. Phys. Chem. A*, v. 104, p. 8432–8444, 2000.
- 50 COUTO DOS SANTOS, M. A. Charge factor, symmetry and electrostatics in europium compounds. *EPL*, v. 87, p. 67006, 2009.
- 51 YUSOFF, N. M.; SAHAR, M. R. Effect of silver nanoparticles incorporated with samarium-doped magnesium tellurite glasses. *Physica B*, v. 456, p. 191–196, 2015.
- 52 SMITH, D. K. J.; NEWKIRK, H. W.; KAHN, J. S. The crystal structure and polarity of beryllium oxide. *J. Electrochem. Soc.*, v. 111, p. 78–87, 1964.

- 53 OTT, H. Z. *Kristallogr.*, v. 63, p. 222, 1926.
- 54 ISHIZAWA, N. et al. A structural investigation of α - Al_2O_3 at 2170 K. *Acta Crystallogr. B*, v. 36, p. 228–230, 1980.
- 55 TSIRELSON, V. G. et al. X-ray and electron diffraction study of MgO. *Acta Crystallogr. B*, v. 54, p. 8–17, 1998.
- 56 SHIRAKO, Y. et al. High-pressure stability relations, crystal structures, and physical properties of perovskite and post-perovskite of NaNiF_3 . *J. Solid. State Chem.*, v. 191, p. 167–174, 2012.
- 57 KATO, K.; NUKUI, A. Kristallstruktur des monoklinen tief-tridymits. *Acta Crystallogr. B*, v. 32, p. 2486–2491, 1976.
- 58 MORRIS, E.; GROU, T.; LEINENWEBER, K. Crystal structure and bonding in the high-pressure form of fluorite (CaF_2). *J. Phys. Chem. Solids*, v. 62, p. 1117, 2001.
- 59 NAKHAL, S. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Bixbyite-type vanadium oxide nitrides. *Z. Naturforsch. B*, v. 64, p. 281–286, 2009.
- 60 KARZEL, H. et al. X-ray diffractometer for high pressure and low temperatures. *Mater. Sci. Forum*, v. 79, p. 419–426, 1991.
- 61 RADAIEV, S. F. et al. *Kristallografiya*, v. 34, p. 1400, 1989.
- 62 MORIKAWA, H. et al. Anhydrite: a refinement. *Acta Crystallogr. B*, v. 31, p. 2164–2165, 1975.
- 63 MUKAIDE, T. et al. Quantitative effective atomic number imaging using simultaneous X-ray absorption and phase shift measurement. *Appl. Phys. Lett.*, v. 98, p. 111902, 2011.
- 64 ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Crystal field energy levels of Eu^{3+} and Yb^{3+} in the C_2 and S_6 sites of the cubic C-type R_2O_3 . *J. Phys.: Condensed Matter*, v. 15, p. 863–876, 2003.
- 65 LIMA, H. et al. Determination of the Eu^{3+} ion local structure in oxide and fluoride crystals. *J. Lumin.*, v. 170, p. 556–559, 2016.
- 66 SINGH, K. et al. Study of effective atomic numbers and mass attenuation coefficients in some compounds. *Radiat. Phys. Chem*, v. 47, p. 535–541, 1996.
- 67 BALDOVÍ, J. J. et al. Modeling the properties of lanthanoid single-ion magnets using an effective point-charge approach. *Dalton Trans.*, v. 41, p. 13705–13710, 2012.
- 68 BALDOVÍ, J. J.; NO, A. G.-A.; CORONADO, E. Modeling the magnetic properties of lanthanide complexes: relationship of the REC parameters with Pauling electronegativity and coordination number. *Dalton Trans.*, v. 44, p. 12535–12538, 2015.
- 69 KRIEGSEIS, W. et al. Dependence of the time response of BeO thin-films on photon energy and composition of cover materials. *Radiat. Prot. Dosim.*, v. 43, p. 143–146, 1993.

- 70 KURUDIREK, M. Effective atomic numbers and electron densities of some human tissues and dosimetric materials for mean energies of various radiation sources relevant to radiotherapy and medical applications. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 102, p. 139–146, 2014.
- 71 KUMAR, T. K.; REDDY, K. V. Effective atomic numbers for materials of dosimetric interest. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 50, p. 545–553, 1997.
- 72 ÖNDER, P. et al. Studies on mass attenuation coefficient, effective atomic number and electron density of some thermoluminescent dosimetric compounds. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v. 292, p. 1–10, 2012.
- 73 AKÇA, B.; ERZENEGLU, S. Z. The mass attenuation coefficients, electronic, atomic, and molecular cross sections, effective atomic numbers, and electron densities for compounds of some biomedically important elements at 59.5 keV. *Sci. Technol. Nucl. Ins.*, v. 2014, p. 1–8, 2014.
- 74 IÇELLI, O.; ERZENEGLU, S. Effective atomic numbers of some vanadium and nickel compounds for total photon interactions using transmission experiments. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, v. 85, p. 115–124, 2004.
- 75 ÖZDEMİR, Y.; KURUDIREK, M. A study of total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for various organic and inorganic compounds at 59.54 keV. *Ann. Nucl. Energy*, v. 36, p. 1769–1773, 2009.
- 76 LIMA, H.; BATISTA, J. V.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Photoionization cross-section of isotropic defects or impurity centers in isolators. *EPL*, v. 115, p. 33002–p5, 2016.
- 77 WHITLEY, V. H.; MCKEEVER, S. W. S. Linearly modulated photoconductivity and linearly modulated optically stimulated luminescence measurements on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p. 6073–6083, 2001.
- 78 YUKIHARA, E. et al. Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Measurements*, v. 38, p. 317–330, 2004.
- 79 INGRAM, B. J. et al. Electronic structure and small polaron hole transport of copper aluminate. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 155114(1)–155114(7), 2001.
- 80 PEREVALOV, T. V.; SHAPOSHNIKOV, A. V.; GRITSENKO, V. A. Electronic structure of bulk and defect alpha- and gamma- Al_2O_3 . *Microelectronic Engineering*, v. 86, p. 1915–1917, 2009.
- 81 LISIANSKY, M. et al. *J. Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 153506, 2006.
- 82 DORENBOS, P. et al. Afterglow and thermoluminescence properties of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ scintillation crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 6, p. 4167–4180, 1994.
- 83 VEDDA, A. et al. Thermally stimulated tunneling in rare-earth-doped oxyorthosilicates. *Physical Review B*, v. 78, p. 195123, 2008.
- 84 GARTIA, R. K.; SINGH, T. T.; SINGH, T. B. Optically stimulated luminescence (OSL) of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ powder: A preliminary study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 269, p. 30–33, 2011.

- 85 CAMPOS, S. et al. Spectroscopic studies of Yb^{3+} -doped rare earth orthosilicate crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 4579–4590, 2004.
- 86 SETYAWAN, W. et al. Comparative study of nonproportionality and electronic band structures features in scintillator materials. [online]. Available: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0907/0907.3404.pdf>, p. 1–8, 2008.

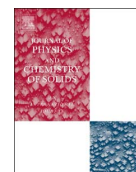
Parte V

Artigos Publicados



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Modelling the effective atomic number and the packing factor of polyatomic compounds: Applications to refractive index and dosimetry



H. Lima*, M.A. Couto dos Santos

Department of Physics, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2015

Received in revised form

29 February 2016

Accepted 3 May 2016

Available online 7 May 2016

Keywords:

Polyatomic compounds

Effective distance

Crystal packing factor

Effective atomic number

ABSTRACT

In this work, based on fundamental physics and chemistry (charge distribution, electronegativity, induced dipole moment), we are introducing an analytical expression for Z_{eff} and a general way of calculating the crystal packing factor, p , of any ionic material. By using the average separation between the atomic and crystal(ionic) radii of the interacting ions, we are postulating an effective distance (R_{ij}) between the positive and the negative centre of charge. When compared to the available experimental data, predictions within 20% have been obtained to Z_{eff} of materials applied to dosimetry. In photonics, the increasing behaviour of the refractive index with Z_{eff} is confirmed. By combining crystal field and effective charge models, we have predicted Z_{eff} of the Eu_2O_3 within the range of available experimental data.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Over the years substantial efforts have been made in order to predict Z_{eff} of heterogeneous compounds [1,2]. Models discussing the behaviour of solid state materials in the presence of radiation should deal with interactions such as spin–orbit coupling and crystal field potential, each one with its own particular dependence on the atomic number [3–5]. For this, some concepts such as charge distribution, atomic/molecular polarizability (α), electronegativity (χ) of the constituents of the sample, its effective atomic number (Z_{eff}) and crystal packing factor (p) have to be discussed. In text books and in very recent papers, these two latter quantities have been described preferentially for monoatomic systems [3,6–8]. All these concepts are somehow related to each other. For instance, the spin–orbit interaction can be written in terms of Z_{eff} [3]; α can be written in terms of the electronegativity difference ($\Delta\chi$) of the interacting ions [9,10] or in terms of the induced dipole moment (μ) [11]; the charge distribution can be written as a function of (μ) [12]; and χ can be related to charge distribution, charge transfer and dipole moment in molecules [13,14].

There are four different scales of electronegativity, namely, Pauling, Mulliken, Allred-Rochow and Allen scales [15–18], each one based on different physical chemistry arguments. In addition, there are equalization methods of electronegativity and hardness (η). Such methods establish that the bonded species in the molecules have equalized its electronegativity/hardness. This is used in

density functional theory (DFT), and χ is defined as the negative of the chemical potential [19,20]. This gives an idea of how puzzled can be such investigation. We will try to bypass some intricate aspects of this subject to develop a simple but fundamental contribution to the analytical study of Z_{eff} and p of insulators.

Host materials used in photonics (laser, optical sensors and long lasting phosphorescence) and in medical applications (thermoluminescence and optically stimulated luminescence in dosimetry) are mainly ionic crystals and glasses, because suitable materials should have a band gap large enough to host metastable states and traps [21,22]. Intensity of the incident radiation and its range of energy are important features for photonics. The key point is the refractive index, n , which is directly related to Z_{eff} [6,23]. For dosimetry applications, ionizing radiation interacts with matter, and several effects can take place [2,3,24]. In the energy range of the Compton effect (200–1000 keV) all materials exhibits similar behaviour, clearly because this effect is the X-ray scattering by electrons, and the scattering does not depend on the material, but only on the angle of scattering. However, in the 10 eV to 200 keV energy range, where the photoelectric effect is dominant, each material responds differently, according to its Z_{eff} [24]. In this way, this is the most suitable experimental range to quantify Z_{eff} .

By using the Pauling scale, the interactions in ionic crystals and glasses are predominantly electrostatic. In this work we are using an effective coulomb type potential (U_{eff}) to describe the cation–anion interaction. As U_{eff} is an effective interaction, it is related to Z_{eff} , the effective atomic number of any ionic compound. It is being introduced the crystal packing factor, p , a way of calculating the packing factor of any compound, using the crystal(ionic) radii of the constituents. This is important because only incident radiation

* Corresponding author.

E-mail address: heveson@hotmail.com (H. Lima).

on matter should be considered. Another problem to be faced is that the potential U should contains an effective distance to describe the cation–anion interaction. Such interaction occurs between electronic clouds. Thus, we are postulating an *effective distance* (R_{ij}) between the positive and the negative centre of charge. By using the NaCl crystal as example, the 3s electron of the Na atom is completely transferred to the 2p⁵ orbital of the Cl atom. Thus, the Na⁺ ion host a positive centre of charge and the Cl[−] ion host a negative centre of charge. R_{ij} is the radial separation between them.

2. Theory

As the dominant interaction, U , that keeps the ions bonded in ionic crystals and glasses is coulomb type, the bonds are mainly σ -type in the cation–anion direction, and U can be assumed only with radial dependence. Thus, we can write:

$$\frac{dU}{dR} = -\frac{U}{R} \quad (1)$$

A similar expression has been obtained by Jørgensen [25] through many experimental evidences, partly from high-pressure experiments. In his work the constant appearing in the differential quotient is -7 , because the potential is a short-range Van Der Waals type. Formally, U must depend on the atomic number of the interacting species. Thus, the effective potential, U_{eff} , must depend on Z_{eff} , and U and U_{eff} are assumed to respect the following proportional relations:

$$U \propto pZ_iZ_j \quad (2)$$

$$U_{eff} \propto Z_{eff}^2 \quad (3)$$

U is modified by the *crystal packing factor*, p , because only the incident radiation on matter must be considered. This p factor is obtained through the same expression used in solid state physics for monoatomic solids, but now using the crystal(ionic) radii of the interacting species. This is to be highlighted, because it is usual to find p only for monoatomic solids [7].

The dependence in Eq. (2) on p shows that the fraction of the atoms that will interact with the incident radiation is a increasing function of p . Consequently, the greater will be the cross section. Thus, solving the differential equation in (1) through the method of separation of variables, and using (2) and (3) as the limits of integration, we obtain

$$Z_{eff} = \left(\sum_{i \neq j} pZ_iZ_j \left(\frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ij}} \right) \right)^{0.5} \quad (4)$$

where \bar{R}_{ij} is the sum of the ionic radii of the interacting ions [26] or the cation–anion distance. R_{ij} , the *effective distance* between the negative and positive centre of charge, is obtained by the average difference between the atomic and crystal(ionic) radii of interacting ions (Fig. 1 and Eq. (5)). In Fig. 1, R_i^A (R_j^A) are atomic radii and R_i^I (R_j^I) are ionic radii of the i (j)-th interacting species, respectively:

$$R_{ij} = (|R_i^A - R_i^I| + |R_j^A - R_j^I|)/2 \quad (5)$$

Therefore, we emphasize that \bar{R}_{ij} can never be equal to R_{ij} . A similar idea has been used in Ref. [27]. Currently, there are at least two well known ways of calculating Z_{eff} of polyatomic compounds, the first one based on phenomenological procedures [2], and the second one, numerical codes [28]. Both procedures, however, do not take into account the cation–anion interaction, even dealing with solid state materials.

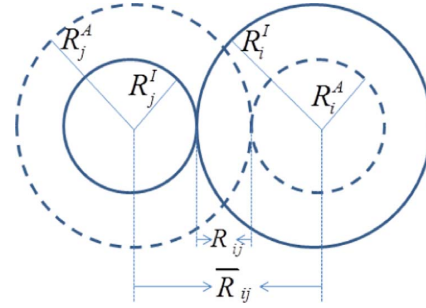


Fig. 1. Region of interaction between the electronic clouds.

3. Results and discussions

In polyatomic systems the radii of the cations and anions can be quite different. Therefore, p is being calculated based on the structure type and on the occupation number of cations and anions of the unit cell. For comparison, we are using the crystal and ionic radii. The contribution of each ion is taken into account in the calculation of the hard sphere volume. Crystal and ionic radii can be really different. In Ref. [26] it is argued that the crystal radii correspond more closely to the physical size of the ions in a solid, because it varies very slightly from crystal to crystal. We have entered both radii in our predictions, and dealt with compounds with available experimental Z_{eff} (to the authors' knowledge).

Table 1 shows the $p_c(p_i)$, the packing factor calculated by the crystal(ionic) radii, and the references are from where we have taken each structure type. p_c is always smaller than p_i . By comparing with the packing factor of monoatomic systems, we have the p_c of the SiO₂ similar to the diamond structure, which is the less dense structure, and the p_i of the Al₂O₃ is greater than the face centred cubic (FCC) or face centred hexagonal (FCH), which have the most dense crystal lattices [7,48]. The Z_{eff} expression is sensitive to small variations of p , and its accurate calculation is very important for a good prediction. When applied to dosimetry, p is a factor which contains the same spirit of the fractional electron content (f_i), used in the phenomenological calculations [2,24], because the crystal/ionic radii take into account the electronic clouds of the interacting ions. In this way, with $p_c(p_i)$ it is being introduced a formal way of considering the f_i factor.

In order to use Eq. (4), a detailed analysis has to be developed. For diatomic systems, $i=1$ and $j=2$, i standing for the anion, Z_{eff} depends on only one variable, R_{12} . For polyatomic systems, it depends on at least two variables, $i=1$ and $j=2, 3$, namely, R_{12} and R_{13} . These variables are calculated through Eq. (5) and indicated by the overlap of the electronic clouds in Fig. 1. Table 2 shows the

Table 1

Packing factors calculated using the crystal (p_c) and ionic (p_i) radii. In each case, the R_{ij} are specified. The references are from where we have taken each structure type.

Structure	$p_c/R_{12}(R_{13})$	$p_i/R_{12}(R_{13})$	Ref.
BeO	0.600/0.615	0.804/0.755	[29]
LiF	0.624/0.550	0.721/0.69	[30]
Al ₂ O ₃	0.595/0.617	0.804/0.767	[31]
MgO	0.580/0.63	0.685/0.77	[32]
NaF	0.524/0.59	0.551/0.73	[33]
SiO ₂	0.344/0.625	0.471/0.765	[34]
CaF ₂	0.532/0.585	0.604/0.725	[35]
V ₂ O ₃	0.539/0.52	0.679/0.66	[36]
ZnO	0.573/0.485	0.673/0.625	[37]
Eu ₂ O ₃	0.434/0.727	0.502/0.866	[38]
Li ₂ B ₄ O ₇	0.516/0.55(0.605)	0.670/0.69(0.745)	[39]
CaSO ₄	0.509/0.595(0.64)	0.629/0.735(0.78)	[40]

Table 2

Theoretical Z_{eff} obtained with the crystal (C) and ionic (I) radii, and the available experimental data.

Structure	Z_{eff} (C)	Z_{eff} (I)	Z_{eff} (exp)
BeO	7.176	7.498	7.2 [41]
LiF	7.999	7.679	7.74 [1], 7.87 [42], 7.65 [43]
Al ₂ O ₃	13.786	14.448	11.72 [42], 10.27 ± 0.47 [44]
MgO	13.683	13.458	10.042 ± 1.365 [45]
NaF	14.372	13.251	9.897 ± 1.885 [45]
SiO ₂	9.958	10.531	10.79 [42], 12.64 ± 0.56 [44], 10.74 [43]
CaF ₂	19.952	19.086	16.979, 14.569 ± 1.853 [45], 16.70 ± 0.77 [44], 15.30 [43]
V ₂ O ₃	19.623	19.558	20.97 [46]
ZnO	24.636	23.517	25.03 [47]
Li ₂ B ₄ O ₇	9.892	10.115	7.04 [43]
CaSO ₄	22.144	22.193	14.408 [1], 15.698 ± 1.281 [45], 17.04 ± 0.76 [44], 14.02 [43]

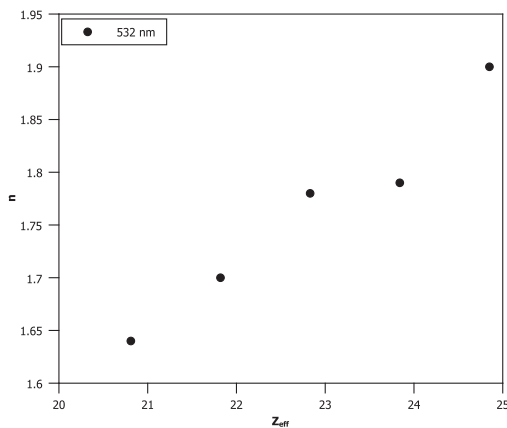


Fig. 2. n versus Z_{eff} for the $(0.7-x)\text{NaPO}_3-0.3\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ glassy system. The behaviour is similar to n versus Bi_2O_3 concentration in Ref. [23].

predictions of Z_{eff} for diatomic and polyatomic systems using the crystal and ionic radii.

For photonics, we find results of monoatomic or covalent materials [6,49]. In both works the hard X-ray region is investigated. This is the domain of the photoelectric effect, but Eq. (4) is not applicable in the case of non ionic systems. However, for the $(0.7-x)\text{NaPO}_3-0.3\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ glassy system, as x increases (which means Bi_2O_3 replaces NaPO_3), the refractive index, n , increases [23]. With such replacement the ionic character of the glass increases, because the Bi–O bond is more ionic than the P–O bond. Eq. (4) gives 17.3 and 37.5 for the Z_{eff} of the NaPO_3 and Bi_2O_3 , respectively. Thus, the Z_{eff} of the glass increases from 20.81 to 24.85 ($Z_{eff} = \sum_i x_i Z_{eff}^i$, i running over the glass components) with the Bi_2O_3 concentration, which confirms that n increases with Z_{eff} (Fig. 2).

For the Eu_2O_3 system we can amplify the discussions, because we can use the simple expression connecting $\Delta\chi$ (Pauling scale), μ and R_{ij} as follows [9]:

$$\Delta\chi = \frac{\mu}{D} = \frac{geR_{ij}}{D} \quad (6)$$

valid for diatomic systems. D is the Debye factor, R_{ij} is our postulated effective distance. ge is the charge devoted to the Eu–O bond, g being the charge factor. We picture this frame as an electric dipole moment, μ , formed by two opposite charges of equal magnitude. The Eu^{3+} ions in this oxide have two sites, both with coordination number (CN) 6. In order to estimate a reasonable range

of g , for the minimum we used the average by dividing the Eu^{3+} valence by 6, and $g_{min}=0.5$. For the maximum, we have obtained $g_{max}=0.708$ by dividing by 6 the Eu ion charge calculated by the Batista-Longo improved model (BLIM) at the Eu–O middle distance [50], combined with the method of equivalent nearest neighbours (MENN) [51–53]. The MENN is a method which attempts to systematize the simple overlap model [54,55]. The MENN and the BLIM have been published for compounds with CN 8 and for coordination compounds. However, the shielding of the 4f orbitals by the 5s and 5p filled shells is valid no matter the host, and this leads to very similar energy level positions no matter the host. So, even though in an inorganic oxide, the europium charge distribution must be similar. Using the limits of g we found $0.659 \leq R_{ij}(\text{\AA}) \leq 0.933$. $R_{ij}(\text{\AA})=0.727(0.866)$ for crystal(ionic) radii calculated from Eq. (5) is in this range. Thus, using $p_c(p_i)$ we found $Z_{eff}=26.5(26.05)$. In related literature we find Z_{eff} from 18 to 50 approximately, obtained by different techniques [56].

The radial effective charge (REC) model uses the Pauling scale of electronegativity in a different way in order to describe magnetic and spectroscopic properties of lanthanide ions coordinated by halides [57,58]. The effective charges obtained by the REC model are comparable to our predictions.

By the side of dosimetry, different experimental procedures lead to different Z_{eff} in the same region of ionizing energy for some compounds. The available experimental ranges and uncertainties of Z_{eff} are listed in Table 2. Our predictions for all diatomic systems are in good agreement, the relative errors $\leq 20\%$. It can be noted that Eq. (4) predicts quite similar Z_{eff} for compounds with cations inside the same family of the periodic table, each one with its own R_{ij} . For the two polyatomic systems, CaSO_4 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, our predictions show relative errors around 41% (28%) by using the crystal (ionic) radii, respectively, for both crystals. The S–O and B–O bonds have 78% and 57% of covalent characters, respectively. This explains such errors, since Eq. (4) applies to ionic systems.

4. Conclusions

In summary, we are announcing an analytical expression to predict the effective atomic number (Z_{eff}) of any ionic compound. For this, it is being introduced a way of calculating the crystal packing factor (p) for any compound, which is compared to the fractional electron content, and an effective distance (R_{ij}) between the negative and positive centre of charge. In photonics, the increasing of the linear and nonlinear refractive indexes with the Bi_2O_3 concentration in the $(0.7-x)\text{NaPO}_3-0.3\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ glassy system has been satisfactorily explained. In the case of the Eu_2O_3 , we have found Z_{eff} in the range of available experimental data. In dosimetry, for diatomic systems the predictions of Z_{eff} are less than or equal to 20%, in good comparison to the available experimental data. For the two available polyatomic crystals, the greater relative errors are associated to the covalent character of the S–O (78%) and B–O (57%) bonds.

Acknowledgements

The authors strongly acknowledge the financial support of the Inct-INAMI, CNPq, CAPES, and FAPITEC Brazilian agencies.

References

- [1] V.R. Shivaramu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 168 (2000) 294.
- [2] A.J.J. Bos, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 184 (2001) 3.
- [3] R. Eisberg, R. Resnick, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei,

- and Particles, Wiley, USA, 1985.
- [4] S. Koseki, M.W. Schmidt, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 10430.
 - [5] P. Porcher, M.A. Couto dos Santos, O.L. Malta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 397.
 - [6] A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 204108.
 - [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, USA, 1976.
 - [8] X. Yin, L. Shi, A. Wei, D. Wana, Y. Wanga, F. Huang, *J. Solid. State Chem.* 192 (2012) 182.
 - [9] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, Great Britain, 1994.
 - [10] U. Dinur, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 303 (1994) 227.
 - [11] K.J. Donald, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2283.
 - [12] J.F. Harrison, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10848.
 - [13] Z.-Zhi Yang, C.-Sheng Wang, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 6315.
 - [14] T. Leyssens, P. Geerlings, D. Peeters, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 8872.
 - [15] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern and Structural Chemistry*, Cornell University, New York, 1960.
 - [16] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 573.
 - [17] A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1958) 264.
 - [18] L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9003.
 - [19] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801.
 - [20] R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512.
 - [21] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
 - [22] L. Bøtter-Jensen, S.W.S. McKeever, A.G. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, Elsevier Science B. V, Netherlands, 2003.
 - [23] D. Manzani, C.B. de Araújo, G. Boudebs, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* 117 (2012) 408.
 - [24] E.G. Yukihara, S.W.S. McKeever, *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*, Wiley, USA, 2011.
 - [25] C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field theory*, North-Holland, Netherlands, 1971.
 - [26] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
 - [27] P. Ganguly, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 8432.
 - [28] M.L. Taylor, R.L. Smith, F. Dossing, R.D. Franich, *Med. Phys.* 39 (2012) 1769.
 - [29] D.K. Smith Jr., H.W. Newkirk, J.S. Kahn, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 78.
 - [30] H. Ott, *Z. Krist.* 63 (1926) 222.
 - [31] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S.I. Iwai, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 228.
 - [32] V.G. Tsirel'son, A.S. Avilov, Yu.A. Abramov, E.L. Belokoneva, R. Kitaneh, D. Feil, *Acta Crystallogr. B* 54 (1998) 8.
 - [33] Y. Shirako, Y.G. Shi, A. Aimi, D. Mori, H. Kojitani, K. Yamaura, Y. Inaguma, M. Akaogi, *J. Solid. State Chem.* 191 (2012) 167.
 - [34] K. Kato, A. Nukui, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2486.
 - [35] E. Morris, T. Groy, K. Leinenweber, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1117.
 - [36] S. Nakhil, W. Hermes, T. Ressler, R. Poettgen, M. Lerch, *Z. Naturforsch. B* 64 (2009) 281.
 - [37] H. Karzel, U. Potzel, W. Potzel, J. Moser, C. Schaefer, M. Steiner, M. Peter, A. Kratzer, G.M. Kalvius, *Mater. Sci. Forum* 79 (1991) 419.
 - [38] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* 93 (1985) 649.
 - [39] S.F. Radaev, L.A. Muradyan, L.F. Malakhova, Ya.V. Burak, V.I. Simonov, *Kristallografiya* 34 (1989) 1400.
 - [40] H. Morikawa, T. Tomita, I. Minato, S.I. Iwai, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2164.
 - [41] W. Kriegseis, K. Rauber, A. Scharmann, K.-H. Ritzenhoff, J.L. Chartier, D. Cutarella, C. Itié, M. Petel, *Radiat. Prot. Dosim.* 43 (1993) 143.
 - [42] M. Kurudirek, *Radiat. Phys. Chem.* 102 (2014) 139.
 - [43] T.K. Kumar, K.V. Reddy, *Radiat. Phys. Chem.* 50 (1997) 545.
 - [44] P. Önder, A. Tursucu, D. Demir, A. Gürol, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 292 (2012) 1.
 - [45] B. Akça, S.Z. Erzeneglu, *Sci. Technol. Nucl. Install.* 2014 (2014) 1.
 - [46] O. İçelli, S. Erzeneglu, *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* 85 (2004) 115.
 - [47] Y. Özdemir, M. Kurudirek, *Ann. Nucl. Energy* 36 (2009) 1769.
 - [48] William D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Wiley, USA, 1997.
 - [49] T. Mukaide, M. Watanabe, K. Takada, A. Iida, K. Fukuda, T. Noma, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 111902.
 - [50] H.J. Batista, R.L. Longo, *Int. J. Quantum Chem.* 90 (2002) 924.
 - [51] M.A. Couto dos Santos, *Chem. Phys. Lett.* 455 (2008) 399.
 - [52] M.A. Couto dos Santos, *Europhys. Lett.* 87 (2009) 67006.
 - [53] Y.A.R. Oliveira, H. Lima, A.S. Souza, M.A. Couto dos Santos, *Opt. Mater.* 36 (2014) 655.
 - [54] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27.
 - [55] O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353.
 - [56] K. Singh, R. Kaur, Vandana, V. Kumar, *Radiat. Phys. Chem.* 47 (1996) 535.
 - [57] J.J. Baldoví, J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13705.
 - [58] J.J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *Dalton Trans.* 44 (2015) 12535.

Photoionization cross-section of isotropic defects or impurity centers in isolators

H. LIMA^{1,2(a)}, J. V. BATISTA¹ and M. A. COUTO DOS SANTOS¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe - 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

² Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães, Universidade Federal do Oeste da Bahia 47850-000 Luís Eduardo Magalhães, BA, Brazil

received 15 June 2016; accepted in final form 16 August 2016

published online 12 September 2016

PACS 34.90.+q – Other topics in atomic and molecular collision processes and interactions

PACS 34.10.+x – General theories and models of atomic and molecular collisions and interactions (including statistical theories, transition state, stochastic and trajectory models, etc.)

Abstract – An analytical expression to calculate the photoionization cross-section of isotropic defects or impurity centers is being proposed by using the time-dependent perturbation theory. The ground-state wave function of the electron captured in the impurity state is described by a three-dimensional isotropic harmonic oscillator and the electron excited state in the continuum conduction band is described by a plane wave. The expression has been obtained considering all multipoles terms in the Hamiltonian, and that the radiation field which interacts with electrons is semi-classical and linearly polarized. This approximation is assumed because the effects of the linear contribution are dominant. The available data of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ and $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ systems are in good agreement with our predictions. Such satisfactory comparison is a strong indication that the present model can be used to provide good predictions of the photoionization cross-section in several areas.

Copyright © EPLA, 2016

Introduction. – Over the past decades substantial efforts have been made in order to predict the cross-section of bound electrons in insulators and semiconductors [1–7]. Defects or impurities are responsible for the existence of metastable levels in the forbidden band gap. The understanding about the behaviour of trapped charges to produce phenomena such as thermally or optically stimulated transitions is still an open field of research, and might be an extremely important information to allow the design of new optical devices [8].

When such suitable materials are submitted to high-energy radiation (X-rays, γ -rays, β -particles), there is the possibility of electronic migration from the valence band, leaving a hole close to the valence band, for metastable energy levels in the band gap. These metastable levels can have different activation energy (E_i) and may be classified as shallow, intermediate or deep energy states [9,10]. Under the action of electromagnetic perturbation, there is the probability of a captured electron to be promoted

to the conduction band and, subsequently, it recombines with a hole, emitting a luminescent signal.

One of the first theoretical work proposed to describe this behaviour was developed by Lucovsky [3]. His model makes use of a δ -function potential to get the donor wave function, and a plane-wave function to describe the electron in the conduction band. This procedure is carried out in the electric dipole approximation, so as to obtain an expression to the photoionization cross-section (PCS). This model described well only deep metastable levels, because it takes into account only short-range Coulomb effects.

Posteriorly, others theoretical models have been developed with the goal of improving the predictions of the Lucovsky model. Such models are very similar, since all of them make use of modified δ -function potentials to obtain the wave functions of the metastable levels [2,4,11].

More recently, Sali *et al.* [6] have proposed a model to calculate the PCS of semiconductor materials. This is an anisotropic hydrogenic model associated with electron-phonon coupling, and a comparison between the effects of

^(a)E-mail: heveson@hotmail.com

isotropy and anisotropy of the effective mass is taken into account.

In this work the trapped electron is described by a three-dimensional isotropic harmonic oscillator and the electron in the conduction band is described by a plane wave. The PCS expression is then obtained considering all multipoles terms in the Hamiltonian. In the related literature, only the electric dipole approximation has been used [2–4,6].

The PCS has been quoted as one of the most important physical quantities to understand the electronic transitions in such metastable states containing media. The practical importance of this topic can be well depicted, for example, in radiation measurement procedures, in which optically stimulated luminescence (OSL) is used. This technique has been extensively applied to different stimulation approaches [12], and to dosimetric purposes, the continuous (CW-OSL) and pulsed (POSL) procedures are the most common. In the present work, the model is applied to predict the PCS of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ and $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ crystals, both materials are very well studied by different techniques [13–16].

Theory. – By using the time-dependent perturbation theory, and considering that the radiation field which interacts with the trapped electrons is semi-classical and linearly polarized, the probability of the electron to be promoted to the conduction band is described by the PCS, which is a function of the photon energy and is given by [17]

$$\sigma = \frac{4\pi^2\hbar}{m^{*2}\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle|^2 \rho(E_n) |_{E_n \cong E_i - \hbar\omega}, \quad (1)$$

where ω is the angular frequency of the incident electromagnetic radiation, E_i is the activation energy of the donor impurity level, E_n is the energy of the final state, m^* is the electron effective mass, \mathbf{p} is the electron linear momentum vector, $\hat{\mathbf{e}}$ and $\hat{\mathbf{n}}$ are the polarization and propagation directions, respectively. $|\psi_0\rangle$ and $|n\rangle$ are wave functions of the impurity ground state and the continuum final state, respectively. $\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle$ is the transition matrix element and $\rho(E_n)$ is the final density of states.

In order to obtain the PCS one needs to analyse the form of the initial and the final wave functions. As the electron moves almost freely in the conduction band, we consider $|n\rangle$ approximately as a plane wave. The plane-wave function used in several theoretical PCS calculations is given as follows:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (2)$$

where L^3 is the volume of the system, and \mathbf{k} is the wave vector of the electron. From the energy conservation, one has

$$k^2 = \frac{2m^*}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_i). \quad (3)$$

When an electron is captured, it occupies a metastable state, and clearly it is not its state of maximum

equilibrium. Thus, the electron oscillates with an angular frequency, ω_0 , which depends on the phonon vibrations in the crystal lattice. In this way, we can consider the donor impurity wave function, approximately, as the ground state of a three-dimensional isotropic harmonic oscillator of angular frequency ω_0 . Thus, $|\psi_0\rangle$ is given by

$$|\psi_0\rangle = \left(\frac{m^*\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{3/4} e^{-\frac{m^*\omega_0}{2\hbar} x^2}, \quad (4)$$

where \mathbf{x} is three-dimensional vector in the Cartesian space.

We need now to calculate $\rho(E_n)$, the final density of states in the conduction band. For this, it is convenient to use the box normalization convention, of side L , for the plane-wave states. Thus, $\rho(E_n)$ within a solid angle $d\Omega$ is given by

$$\rho(E_n) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m^*}{\hbar^2} k d\Omega. \quad (5)$$

Rewriting eq. (1), limited by the solid angle, we get the differential photoionization cross-section as follows:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^{*2}\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) |\langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle|^2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m^*}{\hbar^2} k. \quad (6)$$

For simplicity the transition matrix element is calculated separately as follows, using the \mathbf{p} operator as $-i\hbar\nabla$:

$$I = \langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | \psi_0 \rangle = \hat{\mathbf{e}} \cdot \int d^3x \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{\sqrt{L^3}} e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \times (-i\hbar\nabla) \psi_0. \quad (7)$$

Integrating by parts, and knowing that $\hat{\mathbf{n}} \perp \hat{\mathbf{e}}$, and making the following transformation of variables,

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - (\omega/c)\hat{\mathbf{e}}, \quad (8)$$

eq. (7) is rewritten as follows:

$$I = \frac{\hbar}{\sqrt{L^3}} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}) \int \psi_0 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} d^3x. \quad (9)$$

Solving eq. (9) in Cartesian coordinates, it can be rewritten as follows:

$$I = (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k}) \frac{\hbar}{\sqrt{L^3}} \left(\frac{m^*\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{3/4} I_x I_y I_z, \quad (10)$$

where

$$I_x = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iq_x x} e^{-\frac{m^*\omega_0}{2\hbar} x^2} dx. \quad (11)$$

Similarly, we can write I_y and I_z , with $x \rightarrow y, z$ and $q_x \rightarrow q_y, q_z$. By using the method of quadrature, we can solve eq. (11) as follows:

$$I_x = e^{-\hbar q_x^2 / 2m^*\omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m^*\omega_0}{2\hbar} (x + i q_x \hbar / m^*\omega_0)^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m^*\omega_0}} e^{-\hbar q_x^2 / 2m^*\omega_0}. \quad (12)$$

Rewriting eq. (10), and calculating the quadratic modulus of I , we get the following expression:

$$|I|^2 = \frac{\hbar^2}{L^3} \left(\frac{4\pi\hbar}{m^*\omega_0} \right)^{3/2} (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k})^2 e^{\frac{-\hbar}{m^*\omega_0}(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)}. \quad (13)$$

Introducing the polar coordinates system, we write eq. (13) in terms of polar coordinates, θ and ϕ , using the following expression:

$$(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{k})^2 = k^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (14)$$

and

$$q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = k^2 - 2k \frac{\omega}{c} \cos \theta + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2. \quad (15)$$

Thus, the photoionization differential cross-section given in (6) can be rewritten as follows:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\alpha\hbar^2 k^3}{m^{*2}\omega\omega_0} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m^*\omega_0}} \exp \left\{ -\frac{\hbar}{m^*\omega_0} \left[k^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] \right\} \times \sin^2 \theta \cos^2 \phi \exp [\gamma(\omega) \cos \theta], \quad (16)$$

where $\gamma(\omega) = 2k\hbar\omega/m^*\omega_0 c$.

Note that eq. (16) depends on the polar coordinates (θ, ϕ) . Using the well-known element of the solid angle to solve the angular part in (16), we obtain

$$\sigma = \frac{4\alpha\hbar^2 k^3}{m^{*2}\omega\omega_0} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m^*\omega_0}} \exp \left\{ -\frac{\hbar}{m^*\omega_0} \left[k^2 + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \right] \right\} \times 4\pi \left(\frac{1}{\gamma(\omega)} \right)^3 [\gamma(\omega) \cosh(\gamma(\omega)) - \sinh(\gamma(\omega))]. \quad (17)$$

Thus, we get an expression for the PCS, which describes the probability of an electron to be promoted to the conduction band and, subsequently, to be recombined with a hole, through the stimulus of the electromagnetic radiation with energy $\hbar\omega$.

Application to the OSL. –

Al₂O₃:C. In recent works researchers have observed the presence of localized trapping states, giving rise to luminescent signals, distributed in energy levels between 1.9 eV and 2.5 eV [15,16]. These results are obtained by using a set of different techniques such as thermoluminescence (TL), optically stimulated luminescence (OSL) and thermally stimulated conductivity (TSC), and parametric models based in rate equations, which have been very used also to describe activation energies in several materials.

Equation (17) was obtained by first principles. It depends on some physical quantities, which are electron effective mass, activation energy, phonon frequency, and one variable, the frequency of the electromagnetic radiation. The stimulus used in OSL is, generally, in the green frequency (526 nm) [15]. The phonon frequency in aluminate materials is of the order of 10^{13} Hz [18]. The electron effective mass has been calculated to the Al₂O₃ by using density functional theory to be $0.40 m_0$ [19], and experimental

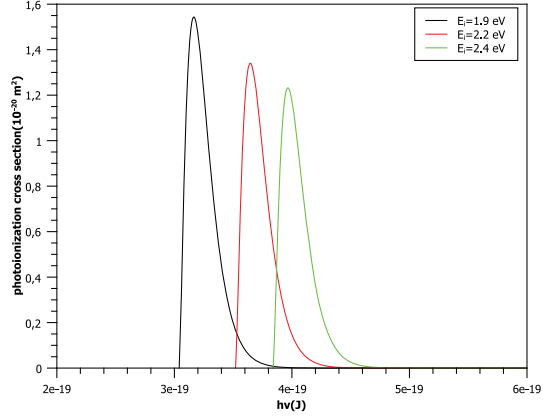


Fig. 1: (Colour online) Photoionization cross-section (m^2) vs. electromagnetic radiation energy (J) for the three activation energies: 1.9 (black), 2.2 (red) and 2.4 (green) eV in the Al₂O₃:C system. The electron effective mass is $0.22 m_0$.

results have suggested m^* in the range $0.22 m_0$ – $0.42 m_0$ for amorphous alumina film, where m_0 is the electron mass [20]. Although this value is for Al₂O₃, it is being used, approximately, for the predictions of Al₂O₃:C, because the carbon concentration is very small.

In order to analyse the behaviour of eq. (17), we plotted the PCS as a function of $h\nu$, for three different activation energies (namely, $E_i = 1.9$ eV, 2.2 eV and 2.4 eV) and three different electron effective mass (namely, $0.22 m_0$, $0.32 m_0$, $0.42 m_0$, figs. 1, 2 and 3, respectively). Note that in fig. 2 for $E_i = 1.9$ eV there is one maximum about 1.99 eV which corresponds to the maximum probability of the electron to be excited to the conduction band, and subsequently, recombined in a recombination center emitting one photon. As the activation energy increases, the maximum of photoionization cross-section is shifted to higher photon energies, which is to be expected due to energy conservation and obeying Fermi's golden rule. Figures 1, 2 and 3 show that the maximum of the PCS decreases with increasing m^* . However, the energy used in OSL is around 526 nm, which is 2.35 eV.

For the sake of comparison, recent works have shown that the PCS in the same range are distributed over a range from $3.3 \times 10^{-24} \text{ m}^2$ to $1.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ using stimulation at 2.35 eV [15,16]. Hence, this behaviour is predicted in our model, although it is not the maximum probability. Thus, eq. (17) shows good agreement with the available results.

Lu₂SiO₅:Ce. The crystalline cerium doped lutetium orthosilicates (Lu₂SiO₅:Ce, LSO:Ce) is a well-known fast efficient scintillator material. In the past years, its properties also have been widely studied for application in radiation sensors [21]. Several techniques, including TL and OSL, are largely used in order to identify the presence of traps as well as their influence on the optical properties.

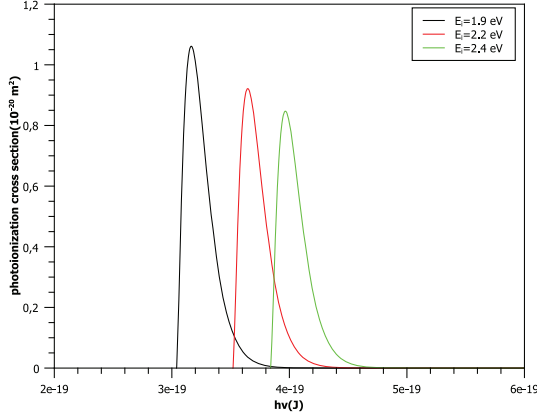


Fig. 2: (Colour online) Photoionization cross-section (m^2) vs. electromagnetic radiation energy (J) for the three activation energies: 1.9 (black), 2.2 (red) and 2.4 (green) eV in the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ system. The electron effective mass is $0.32 m_0$.

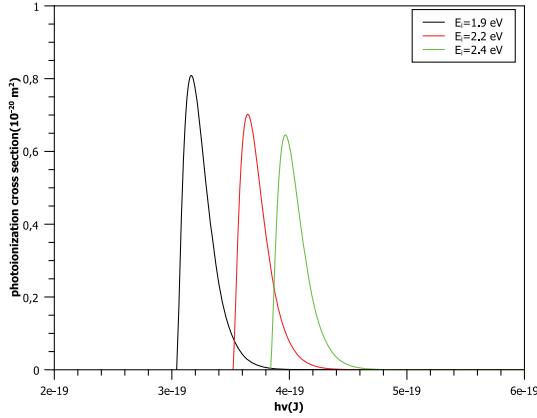


Fig. 3: (Colour online) Photoionization cross-section (m^2) vs. electromagnetic radiation energy (J) for the three activation energies: 1.9 (black), 2.2 (red) and 2.4 (green) eV in the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ system. The electron effective mass is $0.42 m_0$.

In recent works researchers have observed the presence of localized trapping states, giving rise to luminescent signals, distributed in shallow and deep energy levels between 0.74 eV and 1.75 eV [13,22,23]. The deep traps (about 1.35 and 1.75 eV) are responsible for the most intense TL peaks.

On the other hand, the blue light stimulation (470 nm) was used to obtain the OSL decay curve of this material. The phonon frequency for the LSO:Ce has been estimated to be of the order of 10^{13} Hz through Raman spectra [24], and the method of analysis by deconvolution of the TL signal also has estimated the frequency factor of the order of 10^{13} Hz for deep traps [23]. The electron effective mass

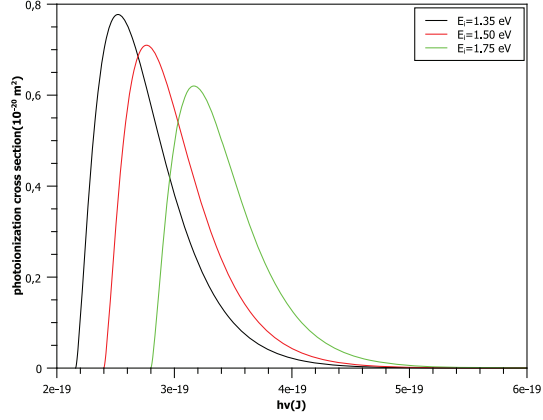


Fig. 4: (Colour online) Photoionization cross-section (m^2) vs. electromagnetic radiation energy (J) for the three activation energies: 1.35 (black), 1.50 (red) and 1.75 (green) eV in the $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ system.

was calculated by using density functional theory to be $0.545 m_0$ [25].

In order to analyse the behaviour of eq. (17), we have plotted in fig. 4 the PCS as a function of the radiation energy, for three different activation energies ($E_i = 1.35$ eV, 1.5 eV and 1.75 eV) in the range of deep traps. For each activation energy there is one maximum about 1.5 eV, 1.75 eV and 2 eV, which corresponds to a maximum probability of the electron to be excited to the conduction band, and subsequently, may recombine with a hole in a recombination center emitting one photon. The maximum of the PCS decreases and shifts to higher energies with increasing E_i .

For the sake of comparison, ref. [21] has the PCS, which has been obtained by simulation procedures, in the same E_i range from $1.9 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ to $6.9 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ using stimulation at 2.63 eV, which corresponds to the blue. Hence, this behaviour is predicted in our model, although it is not the maximum probability.

Conclusions. – In summary, we have obtained a general analytical expression for the photoionization cross-section of electrons in trapped levels of insulators and semiconductors. This expression was obtained by using the donor impurity wave function as the ground state of a three-dimensional isotropic harmonic oscillator and a plane-wave function for the electron in the conduction band, considering all multipoles terms in the Hamiltonian, and that the radiation field which interacts with captured electrons is semi-classical and linearly polarized. The increasing effective mass plays a role in decreasing the magnitude of the PCS. The model was applied to the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ and LSO:Ce systems. The predictions are in good agreement with the available data, and should be satisfactory in future applications in several media.

* * *

The authors deeply acknowledge the financial support of the Inct-INAMI, CNPq, CAPES, and FAPITEC Brazilian agencies.

REFERENCES

- [1] ILAIWI K. F. and TOMAK M., *J. Phys. Chem. Solids*, **51** (1990) 361.
- [2] EL-SAID M. and TOMAK M., *J. Phys. Chem. Solids*, **52** (1991) 603.
- [3] LUCOVSKY G., *Solid State Commun.*, **3** (1965) 299.
- [4] LAMOUCHE G. and LÉPINE Y., *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 13452.
- [5] SALI A., FLIYOU M. and LOUMRHARI H., *Phys. Status Solidi*, **197** (1996) 119.
- [6] SALI A., FLIYOU M. and LOUMRHARI H., *Phys. Status Solidi*, **199** (1997) 165.
- [7] YESILGUL U., KASAPOGLU E., SARI H. and SÖKMEN I., *Solid State Commun.*, **151** (2011) 1175.
- [8] YUKIHARA E. G., MCKEEVER S. W. S. and AKSELROD M. S., *Radiat. Meas.*, **71** (2014) 15.
- [9] YUKIHARA E. G. and MCKEEVER S. W. S., *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications* (Wiley, USA) 2011.
- [10] CHEN R. and PAGONIS V., *Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach* (Wiley, UK) 2011.
- [11] GRIMMEISS H. G. and LEDEBO L.-A., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8** (1975) 2615.
- [12] BOS A. J. J. and WALLINGA J., *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 195118.
- [13] DORENBOS P., VAN ELJK C. W. E., BOS A. J. J. and MELCHER C. L., *J. Phys.: Condens. Matter*, **6** (1994) 4167.
- [14] COOKE D. W., BENNETT B. L., MUENCHHAUSEN R. E., MCCLELLAN K. J., ROPER J. M. and WHITTAKER M. T., *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 5308.
- [15] WHINTLEY V. H. and MCKEEVER S. W. S., *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 6073.
- [16] YUKIHARA E. G., WHINTLEY V. H., MCKEEVER S. W. S., AKSELROD A. E. and AKSELROD M. S., *Radiat. Meas.*, **38** (2004) 317.
- [17] SAKURAI J. J., *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, USA) 1994.
- [18] INGRAM B. J., MASON T. O., ASAH I., PARK K. T. and FREEMAN A. J., *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 155114.
- [19] PEREVALOV T. V., SHAPOSHNIKOV A. V. and GRITSSENKO V. A., *Microelectron. Eng.*, **86** (2009) 1915.
- [20] LISIANSKY M., HEIMAN A., KOVLER M. and ROSIN Y., *J. Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 153506.
- [21] TWARDAK A., BILSKI P., ZORENKO Y., GORBENKO V. and SIDLETSKIY O., *Radiat. Meas.*, **71** (2014) 139.
- [22] VEDDA A., NIKL M., FASOLI M., MIHOKOVA E., PEJCHAL J., DUSEK M., REN G., STANEK C. R., MCCLELLAN K. J. and BYLER D. D., *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 195123.
- [23] GARTIA R. K., SINGH TH. T. and SINGH TH. B., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **269** (2011) 30.
- [24] CAMPOS S., DENOYER A., JANDL S., VIANA B., VIVIEN D., LOISEAU P. and FERRAND B., *Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) 4579.
- [25] SETYAWAN W., GAUME R. M., FEIGELSON R. S. and CURTAROLO S., <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0907/0907.3404.pdf> (2008).



Determination of the Eu^{3+} ion local structure in oxide and fluoride crystals



H. Lima^{a,*}, Y.A.R. Oliveira^a, A.S. Souza^a, R.R. Gonçalves^b, M.A. Couto dos Santos^a

^a Department of Physics, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^b Department of Chemistry, University of São Paulo, 14040901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2015

Received in revised form

10 September 2015

Accepted 16 September 2015

Available online 30 September 2015

Keywords:

Crystals

Lanthanide

Crystal field theory

Luminescent site

Symmetry

Charge factor

ABSTRACT

In this work a procedure to determine the local structure of the optically active site was developed. The local structure of the Eu^{3+} ion in high symmetry sites of the SnO_2 (D_{2h}) and BaLiF_3 (D_{4d}) crystals was carried out using the simple overlap model (SOM) and the method of equivalent nearest neighbours (MENN). From equations of the crystal field parameters (CFP), of the maximum splitting of 7F_1 multiplet and of the electrostatic equilibrium of luminescent site it was possible to predict the Eu–NN distances. The overlap between the 4f and 2p orbitals has been 0.05 and the charge factor between $0.45 \leq g_j \leq 8.0$. The Batista–Longo Improved Model (BLIM) was used to show that the Eu^{3+} ion charge can be greater than its own valence. The 7F_1 level splitting (316 cm^{-1} for the SnO_2 ; and 83 cm^{-1} for the BaLiF_3) and the predicted Stark levels are in very good agreement with the experimental data. In all cases the magnitude of the charge factors are quite close to each other. This strongly indicates that the Eu^{3+} ion treats any chemical species in its immediate neighbourhood as negative charges.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Insulating crystalline systems doped with optically active ions are technologically interesting [1,2]. Due to its efficient energy transfer from the host to activators ions these materials are very useful. In particular, lanthanide ions (Ln^{3+}) doped transparent crystal have potential application in telecommunication devices, transparent electrodes for solar cells and photochemical devices, and coloured phosphors in low-pressure mercury fluorescent tubes, among others [3–5].

The need of developing theoretical studies that seek a better understanding of these materials is essential for technological advance. For applications as phosphors and in devices, it is crucial to have both precise and efficient emission. These features depend on the local symmetry of the luminescent site. In the Ln^{3+} doping, the occupied local structure strongly influences the 4f–4f transition intensities, as well as the splitting of levels which is related to the crystal field strength.

From the quantitative point of view, for the use of the crystal field theory (CFT), one needs to know the spatial coordinates of the luminescent site. However, the X-ray diagrams do not show sites with very low concentrations. As well known in crystalline systems the lanthanide ions normally have very low

concentrations. This is because of economic reasons, of stability and of quantum efficiency. Some works make use of computational simulation in order to predict such coordinates, e.g., in glasses [6] and crystals [7,8]. Recently, a series of Ce^{3+} doped fluoride crystals has been calculated by density functional theory procedures with very interesting discussion on crystal field parameters, local structure and energy-level structures [9]. In our case, a simple theoretical procedure is being developed.

The aim of this work is to determine the local structure of the Eu^{3+} ion at sites with high symmetry, for the SnO_2 and BaLiF_3 systems using the CFT through the method of equivalent nearest neighbours (MENN) [10–12]. Since, these cases will have so many degrees of freedom as equations that are the levels splitting with $J \leq 3/2$ [13] and the electrostatic equilibrium [10] of the luminescent site. From this equations it is possible to predict the Eu–NN distances through of one charges set very satisfactory, as well as to identify the new Eu^{3+} ion local symmetry and to explain the observed optical activity of the system. The Batista–Longo Improved Model (BLIM) [14] was used in the constraint of electrostatic equilibrium and to show that the effective Eu^{3+} ion charge can be greater than its own valence.

2. Crystal field parameters and the central ion charge

The crystal field parameters (CFP) are calculated through the simple overlap model (SOM), a crystal field model with very

* Corresponding author.

E-mail address: heveson@hotmail.com (H. Lima).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

The $4f^n$ energy levels shift due to the van der Waals interaction in the Ln^{3+} containing luminescent materials

A.S. Souza^{a,*}, Y.A.R. Oliveira^b, H. Lima^b, G.K.R. Cortes^c, M.A. Couto dos Santos^b^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50740-540 Recife, PE, Brazil^b Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil^c Núcleo de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2015

Received in revised form

23 April 2015

Accepted 14 May 2015

Available online 3 June 2015

Keywords:

 $4f^n$ Configuration

Crystal field interaction

Van der Waals interaction

ABSTRACT

A study about the van der Waals interaction (VDW) between Ln^{3+} ions and its first neighborhood in luminescent materials is developed. The VDW is responsible for a shift of $4f^n$ energy levels of the order of 10^2 cm^{-1} . Due to the VDW the higher $4f^n$ energy levels shift more than the lower levels, inducing a redshift in the $4f^n-4f^n$ transitions. In this work, the shift of the $^{25+1}L_j$ levels is described by the VDW without changes in the free ion or additional parameters.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The trivalent lanthanide ion (Ln^{3+}) containing materials have been used in many areas such as telecommunication, electro-luminescent devices and analytical sensors [1,2]. The interaction between localized $4f$ electrons of the Ln^{3+} ions with electrons of the ligating (L) ions in the first neighborhood influences the spectroscopy properties of the materials [3,4]. Because of this, the crystal field theory (CFT) has been widely studied for more than half century [5,6]. However, in conventional CFT the parameters obtained from the lower energy level fitting do not reproduce the position of the higher $4f^n$ energy levels. Moreover, the free ion parameters change from a crystalline environment to another [4,5].

The $4f^n$ and $4f^{n-1}5d^1$ configurations are of opposite parity in free ion, but the CF mixes the electronic states of opposite parity. Thus in CF the $4f^n$ states have a small contribution from states of opposite parity. However, the $4f^n$ configuration extends upto $180,000 \text{ cm}^{-1}$ while the lowest level of the first excited configuration ($4f^{n-1}5d^1$) is of the order of $70,000 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Thus, due to the $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ configurations overlap, the higher $4f^n$ energy levels are more sensitive than the lower levels. In addition, the CF interaction also mixes the $4f^n$ states with states of the L ions [7,8], and another important contribution is the correlation crystal field effect which depends on the L ion polarizations [9]. The introduction of these effects using the conventional CF Hamiltonian

is impracticable, once a larger number of parameters must be considered. However, we include the interaction with each electron of the L ions to show that the $4f^n$ energy levels shift due to these effects being connected with the van der Waals interaction (VDW) between Ln^{3+} and L ions.

2. Theory

In CF the electrostatic interaction between the $4f$ electrons of the Ln^{3+} ions and electrons of the L ions is given by

$$H_{CF} = \sum_{L,i,j_L} \frac{e^2}{r_{ij_L}} (1 - \sigma_1), \quad (1)$$

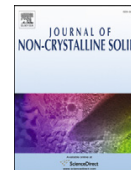
where r_{ij_L} is the distance between the i -th $4f$ electron and the j_L -th electron of the L ion. The σ_1 is the factor that describes the shielding effect produced by the $5s^2$ and $5p^6$ filled subshells on the $4f$ electrons [3]. Using the bipolar expansion, $1/r_{ij_L}$ is given in terms of spherical tensors in the form: [10]

$$\frac{1}{r_{ij_L}} = \sum_{k,t} (-1)^k \left[\frac{(2k+2t+1)!}{(2k)!(2t)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k & t & k+t \\ q & q_L & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(k+t)}(L)}{R_L^{k+t+1}} r_i^k C_q^{(k)}(i) r_{j_L}^t C_{q_L}^{(t)}(j_L), \quad (2)$$

The arguments of $C_Q^{(k+t)}$ and $C_q^{(t)}$ are the polar angles of the nucleus of L and the i -th electron with respect to the nucleus of the

* Corresponding author. Tel.: +55 7998087125.

E-mail address: adelmosaturmino@hotmail.com (A.S. Souza).



Molecular dynamics simulation and crystal field calculations of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ glassy system submitted to long annealing time

H. Lima^{a, c, *}, H.C.C. de Oliveira^a, X. Bidault^b, T.S. dos Santos^b, S. Chaussedent^b, M.A. Couto dos Santos^a

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

^bLaboratoire de Photonique d'Angers - EA4464, Université d'Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01, France

^cCentro Multidisciplinar, Universidade Federal do Oeste da Bahia, 47850-000 Luis Eduardo Magalhães, BA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 March 2016

Received in revised form 9 June 2016

Accepted 25 June 2016

Available online xxxx

Keywords:

Molecular dynamics

Glasses

Europium ion

Crystal field parameters

Simple overlap model

Method of equivalent nearest neighbours

ABSTRACT

The $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ glassy system submitted to a long annealing time (100 ps) has been obtained by molecular dynamics calculations. The average of 87/86 sites of the Eu^{3+} ion with six/seven nearest neighbours are used to discuss the number of lines and the local symmetry of the luminescent site through the crystal field parameters, using the simple overlap model in the frame of the method of equivalent nearest neighbours. The magnitude of the $B_q^2(q = 0, 1, 2)$ and the non-negligible B_4^4 and B_6^6 , B_3^3 and B_6^5 lead to the indication of distorted C_{4h} and C_{3i} site symmetries of the six and seven nearest neighbours, respectively. We have then compared very satisfactorily our ${}^7\text{F}_1$ sublevels calculations with those observed in the emission spectra of an Eu-borate glass annealed for 30 min and 17 h. This comparison is justified because the emission behaviour of europium ions in different glassy systems are honestly very similar. Further, the decrease observed in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition intensity ratio is a clear indication that the Eu^{3+} ion are nucleating a crystalline phase. Such satisfactory comparisons indicate that we have obtained a transparent glass-ceramics.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Theoretical and simulation procedures are nowadays imperative tools to provide support to scientific experimental studies [1–3]. This clearly prevents wasting time and money. From the material science point of view, lanthanide (Ln^{3+}) ions doped glasses, crystals and Ln-complexes have important applications in photonics [4–9].

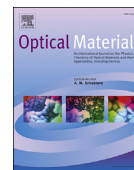
Molecular dynamics (MD) has been largely employed to simulate structures, nanostructures and properties of glasses and rare-earth doped glasses. By typing and keeping the potentials of interaction within physically acceptable ranges, predictions can be made and one tries to envisage non evident local structural features and physical properties [10–14].

Recently, by using an average local structure of the Eu^{3+} ion over 187 luminescent sites in an aluminosilicate glass, the ${}^7\text{F}_1$ level splitting has been predicted and satisfactorily compared to the Eu^{3+} ion doped M_2O_3 ($\text{M} = \text{In, Sc, Lu, Y, Gd}$) series [15].

In 2004 emission spectra of Eu-borate glassy samples annealed for 30 min and 17 h at 1200°C were recorded (not published; see the experimental section) and the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (0-2) transition became less intense than the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (0-1) transition after the longer annealing time. This is a clear indication that the Eu^{3+} ions are nucleating centrosymmetric sites as a function of the annealing time. Such thermally-induced crystallization has been already observed in fluorozirconate and oxyfluoride glassy systems containing europium [16, 17]. In 2012 we have developed calculations for the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ glassy system simulated by MD procedure. The system was submitted to a long annealing time from the MD point of view, namely, 100 ps (see the MD section just below). 173 sites were investigated, 87 with 6 nearest neighbours (6NN) and 86 with 7NN of the Eu^{3+} ion. This set of sites were used to obtain two average local structures (not published), and the Eu^{3+} ions are revealed in an approximate centrosymmetric site, mainly the 6NN. Thus, in this work, we are presenting MD and crystal field parameters (CFP) calculations, together with the experimental data and trying to conciliate all informations. The CFP are predicted by the simple overlap model (SOM) through the method of equivalent nearest neighbour (MENN) [18–21], with the aim of discussing the local symmetry of the luminescent ion. The analysed quantities are the sublevel positions and the splitting (ΔE) of the ${}^7\text{F}_1$ level.

* Corresponding author.

E-mail address: heveson@hotmail.com (H. Lima).



Structural, electronic and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped CaYAlO_4 obtained by using citric acid complexes as precursors



R.V. Perrella^a, C.S. Nascimento Júnior^b, M.S. Góes^c, E. Pecoraro^d, M.A. Schiavon^a,
C.O. Paiva-Santos^d, H. Lima^e, M.A. Couto dos Santos^e, S.J.L. Ribeiro^d, J.L. Ferrari^{a,*}

^a Grupo de Pesquisa em Química de Materiais – (GPQM), Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160, São João del Rei, MG, Brazil

^b Laboratório de Química Teórica e Computacional – (LQTC), Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160, São João del Rei, MG, Brazil

^c Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Av. Tancredo Neves, 6731 – Bloco 4, Cx P. 2044, CEP: 85867-970, Foz do Iguaçu, PR, Brazil

^d Instituto de Química, UNESP, P.O. Box 355, 14800-970, Araraquara, SP, Brazil

^e Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2016

Received in revised form

26 February 2016

Accepted 7 April 2016

Available online 16 April 2016

Keywords:

Aluminate

Photoluminescence

Crystalline structure

Rare earths

ABSTRACT

The search for new materials that meet the current technological demands for photonic applications, make the Rare Earth ions embedded in inorganic oxides as excellent candidates for several technological devices. This work presents the synthesis of Eu^{3+} -doped CaYAlO_4 using citric acid as ligand to form a complex precursor. The methodology used has big draw due to its easy handling and low cost of the materials. The thermal analysis of viscous solutions was evaluated and the obtained compounds show the formation of a polycrystalline tetragonal phase. Rietveld refinement was used to understand the structural and the cell parameters of the crystalline phase as a function of temperature of heat-treatment. Crystallite size and microstrain were determined and were shown to have a direct relationship with the temperature of the heat-treatment. The band-gap of the CaYAlO_4 doped with 1 and 10 mol % of Eu^{3+} showed values close to 4.30 eV, resulting in their transparency in the visible region between 330 and 750 nm. Besides the intense photoluminescence from Eu^{3+} , a study was conducted to evaluate the possible position of the Eu^{3+} in the CaYAlO_4 as host lattice. Lifetime of the emission decay from Eu^{3+} excited state $^5\text{D}_0$ show that CaYAlO_4 is a good host to rare earth ions, once it can avoid clustering of these ions in concentration as high as 10 mol%. The predictions of the sublevels of the $^7\text{F}_1$ crystal field level are discussed through the method of equivalent nearest neighbours (MENN). The intensity parameters (Ω_λ , $\lambda = 2$ and 4) are reproduced with physically reasonable values of average polarizabilities. The set of charge factors used in both calculations are in good agreement with the charge of the europium ion described by the Batista-Longo improved model (BLIM). The quantum efficiencies of the materials were calculated based on Judd-Ofelt theory. Based on the results obtained in this work, the materials have potential use in photonic devices such as lasers and solid state imaging devices in the red region of electromagnetic spectrum.

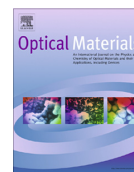
© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Materials doped with Rare Earth ions (RE^{3+} and RE^{2+}) have received special attention due to their unique photoluminescent

properties, which have potential application in several technological sectors [1–9]. In recent years, the use of materials doped specifically with RE^{3+} in emitting devices, such as Light Emitting Diodes (LEDs) and Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), has grown tremendously [10–12]. The advantage of using these type of devices in comparison to fluorescent lamps, is that they are free of mercury vapor, that even in small amounts, is highly toxic for the environment and humans [12,13]. In particular, LEDs have advantages due their high efficiency, low energy consumption, low operating voltage and longer lifespan when compared to

* Corresponding author. Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas São João Del Rei, MG, Brazil.
E-mail addresses: ferrari@ufsjsj.edu.br, jeffersonferrari@gmail.com (J.L. Ferrari).



An alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours



Y.A.R. Oliveira ^{*}, H. Lima, A.S. Souza, M.A. Couto dos Santos

Department of Physics, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2013

Received in revised form 1 November 2013

Accepted 4 November 2013

Available online 23 November 2013

Keywords:

Europium compounds

The simple overlap model

Crystal field parameters

Local symmetry

Charge factor

ABSTRACT

The $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and the $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ compounds are being revisited by the method of equivalent nearest neighbours (MENN) and the simple overlap model, this time to suggest a comparison between: the europium local symmetry in complexes containing β -diketones and the S_4 symmetry in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$; and the ionic bonding in lanthanide containing compounds as pure electrostatic attraction. The 7F_1 level splitting was satisfactorily predicted in both cases by very similar sets of charge factors. This similarity indicates that the lanthanide ion treats the chemical species (N, O and F) in its first neighbourhood merely as negative charges.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The lanthanide ion-nearest neighbours (Ln-NN) interaction has been a subject of experimental and theoretical discussions, mainly due to the need of development of new materials to be used in optical devices. From the crystal field point of view, the number of lines of each ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ transition in the spectra of systems doped with trivalent europium ions (Eu^{3+}) is almost an unambiguous way of analysing its local symmetry group [1,2]. The electrostatic neutrality, which is a requirement to ensure the stability of a solid, and the local symmetry have been used by the method of equivalent nearest neighbours (MENN) to predict the Eu-NN charge of interaction and the 7F_1 energy level splitting (ΔE) [3,4]. The MENN is based on the simple overlap model (SOM, [5]) and the level splitting is predicted by the Auzel–Malta expression, which describes the maximum splitting of any multiplet of any trivalent lanthanide ions as a function of the crystal field strength parameter, N_V [6].

Even though good predictions have been achieved with the MENN, some specific point concerning the magnitude of the charge factors and the local symmetry still remain obscure. For instance, the spectra of Eu-complexes involving β -diketones present the same profile of the 7F_1 energy sublevels [7–12], and similar to that observed in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ crystal [13]. As the number of lines of the 7F_1 level is the starting point to determine the local symmetry of the Eu^{3+} ion, one can suggest that the luminescent ion in these compounds have approximately the same local symmetry.

However, the NN in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ crystal ([4]) and the $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ complex (EuBTFA) [14] are not of the same chemical species. In the former, one has only F^- ions and in the latter O^{2-} and N^{3-} ions. In this work these systems are being revisited in order to present an alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours.

2. Theory

In this study there are no changes in any model related to the crystal field theory. For details about the SOM and the Auzel–Malta model, it is suggested to the interested reader the following Refs. [5,6,15].

The MENN follows three constraints: (i) equivalent NN should be identified through the local symmetry; (ii) using the Auzel–Malta expression for the 7F_1 level splitting (in which only crystal field parameters (CFP) with $k = 2$ are operative), the ΔE should be predicted by a set of charge factors, g_j (j running over the NN) ([4,6]); and (iii) the $\sum_j g_j = 3$, the valence of the central ion, in order to guarantee the local electrical neutrality. In constraint (i), when a symmetry operation displaces one NN to the position of another NN, these neighbours are equivalent and should have the same g_j . In this way, there is a reduction of degrees of freedom. The g_j are actually the unknowns (not parameters) of the MENN. Further, the reader should realise that the constraints (ii) and (iii) give rise to two equations, which consider the symmetry and electrostatic neutrality of the local site as the most important aspect for the present predictions. Therefore, the maximum value of c , the equivalence number of the MENN, must be 2. This is the reason why only sites with high

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 7999009633.

E-mail address: yuri.fisica.ufs@gmail.com (Y.A.R. Oliveira).